

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-002802

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl. G02B 3/00  
B29D 11/00

(21)Application number : 10-167316

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.1998

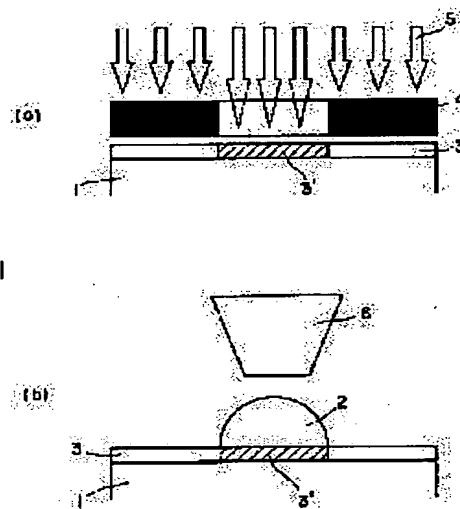
(72)Inventor : YAMAMOTO MANABU  
KOBAYASHI HIRONORI  
KASHIWABARA MITSUHIRO

## (54) LENS AND MANUFACTURE THEREOF

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method by which a micro lens can be formed with precision, they can easily be changed in a focal distance, and are formed in a simple process.

SOLUTION: The manufacturing process of this lens comprises a process of forming a pattern on a supporting body by a difference in wettability, a process of adhering a liquid containing a material for forming a lens 2 on the part having a specific wettability on the surface of the supporting body 1, and a process of forming the lens by curing the liquid containing the material for forming the lens 2.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of a lens characterized by to include the process which is made to harden the process to which the liquid containing the ingredient for forming a lens in the process which forms the pattern by wettability difference in the front face of a base material, and the part which has the specific wettability of said support surface is made to adhere, and the liquid containing the ingredient for forming said lens, and forms a lens.

[Claim 2] The manufacture approach of a lens according to claim 1 that said base material is transparent.

[Claim 3] The manufacture approach of a lens according to claim 1 that said lens is a micro lens.

[Claim 4] The manufacture approach of a lens according to claim 3 which serves as a micro-lens array by arranging said micro lens regularly.

[Claim 5] The manufacture approach of a lens according to claim 1 that said lens is colored monochrome or two or more colors.

[Claim 6] The manufacture approach of a lens according to claim 4 which said micro lens is regularly arranged and is made into a colored micro-lens array by carrying out two or more color arrangement of the lens colored the specific color.

[Claim 7] The manufacture approach of a lens according to claim 1 which forms the pattern by wettability difference in the front face of said base material according to a photocatalyst operation by coming to form the photocatalyst content layer to which said base material contains a photocatalyst and a binder on the front face, and irradiating light at said photocatalyst content layer.

[Claim 8] The manufacture approach of a lens according to claim 7 that said photocatalyst content layer is what contains the optical semi-conducting material and the binder component as a photocatalyst at least.

[Claim 9] The manufacture approach of a lens according to claim 7 to which the liquid containing the ingredient for forming said lens on the part where wettability changed with the optical exposures of said base material is made to adhere.

[Claim 10] The manufacture approach of a lens according to claim 7 to which the liquid containing the ingredient for forming said lens on the part where wettability is not changing, without receiving the optical exposure of said base material is made to adhere.

[Claim 11] The manufacture approach of a lens according to claim 1 of making the liquid containing the ingredient for forming said lens adhering to said base material by coating.

[Claim 12] The manufacture approach of a lens according to claim 1 of making the liquid containing the ingredient for forming said lens adhering to said base material by the nozzle regurgitation.

[Claim 13] The manufacture approach of a lens according to claim 1 of obtaining a colored micro-lens array by making the liquid containing the ingredient for forming said colored lens adhering to said base material by the nozzle regurgitation from the nozzle of each of each color by the need color number.

[Claim 14] The manufacture approach of a lens according to claim 1 of obtaining the colored micro-lens array of two or more colors to one base material by repeating an approach according to claim 1 for every color of a lens.

[Claim 15] The manufacture approach of a lens according to claim 1 of adjusting the focal distance of a lens by changing the amount which makes the liquid containing the ingredient for forming said lens adhering to said base material.

[Claim 16] The process which forms the pattern by the wettability difference for forming the protection-from-light layer pattern corresponding to a lens pattern in the rear face which is the side which does not form the lens of said transparence base material further in the manufacture approach of a lens according to claim 2, The process to which the liquid containing the ingredient for forming a protection-from-light layer in the part which has the specific wettability of said protection-from-light layer pattern of said base material is made to adhere, The manufacture approach of a lens characterized by including the process which is made to harden the liquid containing the ingredient for forming said protection-from-light layer, and forms a protection-from-light layer of having a protection-from-light layer.

[Claim 17] The manufacture approach of a lens of making the liquid containing the ingredient for forming said protection-from-light layer adhering to said base material by coating and of having a protection-from-light layer according to claim 16.

[Claim 18] The manufacture approach of a lens of making the liquid containing the ingredient for forming said protection-from-light layer adhering to said base material by the nozzle regurgitation and of having a protection-from-light layer according to claim 16.

[Claim 19] The lens which has the photocatalyst content layer from which wettability changes according to an operation of a photocatalyst, and is characterized by forming the lens on the part where the wettability of a photocatalyst content layer changed, or the part where wettability is not changing a transparence base material and by carrying out an optical exposure.

[Claim 20] The lens according to claim 19 with which it has the photocatalyst content layer from which wettability changes an operation of a photocatalyst at the rear face which is the side in which the lens of said transparence base material is not formed, and the protection-from-light layer pattern corresponding to a lens pattern is formed by carrying out an optical exposure at it on the part where the wettability of a photocatalyst content layer changed, or the part where wettability is not changing.

[Claim 21] The micro-lens array which a lens according to claim 19 or 20 is a micro lens, and comes to arrange said micro lens in the shape of an array.

[Claim 22] The colored micro-lens array which is the colored micro lens which a lens according to claim 19 or 20 turns into from two or more colors and which comes to arrange said colored micro lens in the shape of an array.

[Claim 23] Image pick-up equipment which comes to use a micro-lens array according to claim 21 or 22 or a colored micro-lens array.

[Claim 24] The display which comes to use a micro-lens array according to claim 21 or 22 or a colored micro-lens array.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a suitable micro-lens array to use for the image pick-up equipment using CCD etc., and the display using liquid crystal etc. suitably especially, and its manufacture approach about a lens and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The need as the components which the micro-lens array which has arranged especially a micro lens or a micro lens regularly, and constituted it among the lenses used from the former is used in the field of fine OPUTIKUSU and others, for example, constitute a liquid crystal display, and components contiguous to the charge coupling mold solid state image sensor (CCD) used for a video camera etc. is increasing.

[0003] After obtaining a clear layer heat deformation resin pattern as the manufacture approach of such a micro lens by etching which minded [ JP,3-21901,A and ] the mask like a publication, for example, the approach of making transform a heat deformation resin pattern with heating, and forming a micro lens is learned. however, the advance of etching of this approach is isotropy -- etc. -- formation of a detailed lens was difficult because of the reason, and the process was complicated in adjustment of the focal distance of a lens having constraint.

[0004] Moreover, the approach of forming a micro-lens array is learned by making it harden like the publication to JP,2-165932,A as the another manufacture approach of a micro lens, after breathing out lens raw material liquid as a globule on a transparence substrate. However, since a lens configuration was restrained by the contact angle of a transparence substrate and lens raw material liquid, it was difficult for this approach to adjust a focal distance. Moreover, in order to acquire a specific contact angle, lens raw material liquid with specific surface tension had to be chosen, and the width of face of ingredient selection was narrow. Moreover, the configuration of the contact surface was restricted circularly and was not able to have the contact surface of a polygon pattern. Moreover, since lens raw material liquid and a base material had to be made to repel when it was going to raise the curvature of a lens conventionally, there was also a trouble that adhesive strength got worse.

[0005] Moreover, the method of realizing the function which the micro-lens array and the colored filter array which carried out the laminating of two or more color filters, and constituted them bore like a JP,5-206429,A publication in a single colored micro-lens array layer is proposed.

[0006] There is a method of forming a colored filter array in JP,5-206429,A by the photolithography method like a publication, for example, forming the mold of a micro lens on each colored filter as the manufacture approach of such a colored micro-lens array, moving this mold to a colored filter array, and micro-lens-izing a colored filter array by isotropic etching. Moreover, there is a method of being filled up with the lens formation ingredient which formed the crevice of a lens configuration in the glass substrate, and was colored the part corresponding to each color by the photoresist and glass etching like a Japanese-Patent-Application-No. No. 201793 [ eight to ] official report publication. However, if a lens will be formed [ in / a process is very complicated and / the latter example ] in the crevice of a glass substrate and the refractive index of a lens formation ingredient with very difficult control of an etching process was not enlarged in the former example, there was a problem that the lens effectiveness was not acquired.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the above-mentioned technical problem, it is the approach of manufacturing a lens, and especially, it is an easy process and it tends to offer [ the purpose of this invention can manufacture a detailed micro lens with a sufficient location precision, and a micro-lens array, and ] the lens, micro lens, and micro-lens array which also manufactured

modification of the focal distance of a micro lens by the approach in the easy manufacture approach list.  
[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention persons found out that the above-mentioned purpose could be attained by making the liquid containing the ingredient for forming a lens adhere alternatively, making it harden, and forming a lens on the pattern by wettability difference. That is, the manufacture approach of the lens of this invention is the approach characterized by to include the process which is made to harden the process to which the liquid containing the ingredient for forming a lens in the process which forms the pattern by wettability difference in the front face of a base material, and the part which has the specific wettability of said support surface is made to adhere, and the liquid containing the ingredient for forming said lens, and forms a lens.

[0009]

[Embodiment of the Invention] The base material in pattern (wettability) this invention by wettability difference has the wettability difference distinguished by the part to which the liquid (henceforth lens raw material liquid) containing the ingredient for forming a lens in the front face adheres, and the part not adhering. Thus, if it has the front face distinguished, the numeric value which shows especially wettability will not be limited. Moreover, even if the front face where wettability is distinguished is a front face of base material itself, it may be a support surface after surface treatment called dampening water processing.

[0010] In this invention, the contact angle of a liquid with hydrogen bond which has only dispersion force components, such as a liquid of a saturated hydrocarbon system, such as a liquid and water, and liquids, such as a methylene iodide with the other dispersion force component and a polar component, or the surface free energy on the front face of a solid-state, the critical surface tension on the front face of a solid-state, etc. can estimate wettability. Although this invention is not limited, the parts of 70 or more dyne/cm and wettability with the wettability low high part of the base material used for this invention as an example can be 30 or less dyne/cm.

[0011] (The wettability change approach) The approach of reforming the front face of a base material, the approach of forming in the front face of a base material partially the coat with which wettability differs, the approach of forming the part from which the coat of a support surface is partially removed and wettability differs, the approach of forming a coat in the whole support surface and reforming the coat partially, etc. are raised, and the approach of changing the wettability of a support surface and forming a pattern is not limited especially.

[0012] Among these, a desirable approach is the approach of forming a coat in the whole support surface and reforming the coat partially. The photocatalyst content layer from which wettability changes with optical exposures to the whole support surface especially is formed. The dust accompanying an imprint or removal does not come out at the time of pattern formation whose development is [ forming a pattern by optical exposure ] unnecessary. the ingredient which can form the part from which wettability differs without a big level difference is cheap -- etc. -- it is more desirable at the point which can have an advantage and can mass-produce a detailed lens with a sufficient precision.

[0013] (Pattern configuration) Although the parts to which lens raw material liquid is made to adhere may be any of the part from which wettability changed, or the part which did not change, the pattern configuration will not be limited especially if a lens can be formed. Preferably, the pattern configurations to which lens raw material liquid is made to adhere can be a square, a circle, a forward hexagon, etc.

[0014] Although the number of the part to which lens raw material liquid is made to adhere is not limited, it is desirable to prepare many adhesion parts regularly preferably.

[0015] The magnitude of a pattern can be suitably designed according to an application. The manufacture approach of the lens of this invention can have the description also in the point which can form a detailed micro lens, and can be magnitude with a diameter of 2 micrometers as a minute thing.

[0016] Moreover, although the surface ratio of a lens raw material liquid holdfast and a non-holdfast is not limited, either, it can be 10000:1-1:10000, for example.

[0017] After making the ingredient which constitutes the lens of lens (ingredient which forms lens) this invention adhere to a base material as a liquefied thing, it can be hardened, and especially if after hardening is the transparent material which can function as a lens according to an application, it will not be limited.

[0018] As such an ingredient, the combination of a photo-setting resin and a photopolymerization initiator, thermosetting resin, etc. are mentioned, for example. Among these, photo-setting resins, such as ultraviolet-rays hardening resin, are desirable at a point that hardening is easy and quick, the point that a lens formation ingredient and a base material do not serve as an elevated temperature at the time of hardening, etc.

[0019] Moreover, a coloring agent colors the above ingredients, and when considering as the colored lens which has a colored filtering function, a color, an inorganic pigment, an organic pigment, etc. are mentioned as a coloring agent.

[0020] The following are specifically as such an ingredient mentioned.

[0021] (1) As a photo-setting resin constituent used suitable for photo-setting resin constituent this invention, what has high transparency is mentioned to a light region. A photo-setting resin constituent here is a monomer, oligomer, etc. which have at least one or more functional groups, perform ionic polymerization and a radical polymerization by the ion or radical generated by irradiating a hardening energy line at a photopolymerization initiator, and perform increment in molecular weight, and formation of the structure of cross linkage. A functional group here is the atomic group or joint format leading to reactions, such as a vinyl group, a carboxyl group, and a hydroxyl group.

[0022] As such a monomer and oligomer, the size of a cure rate and the width of face of physical-properties selection to the acrylic mold by which an unsaturated polyester mold, an en thiol mold, an acrylic mold, etc. are raised is desirable. The example of representation of an acrylic mold is shown below.

[0023] (1-1) The thing 2-ethylhexyl acrylate of a monofunctional radical, 2-ethylhexyl EO addition product acrylate, Ethoxy diethylene-glycol acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, The caprolactone addition product of 2-hydroxypropyl acrylate and 2-hydroxyethyl acrylate, 2-phenoxy ethyl acrylate, phenoxy diethylene-glycol acrylate, Nonyl phenol EO addition product acrylate, the acrylate which carried out caprolactone addition at the nonyl phenol EO addition product, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, The caprolactone addition product acrylate of furfuryl alcohol, acryloyl morpholine, Dicyclopentenylacrylate, dicyclopentanil acrylate, Acrylate of the caprolactone addition product of the acrylate of the caprolactone addition product of the dicyclopentenyl-oxy-ethyl-acrylate, isobornyl acrylate, 4, and 4-dimethyl -1 and 3-dioxolane, the 3-methyl -5, the 5-dimethyl -1, and 3-dioxolane etc.

[0024] (1-2) The thing hexanediol diacrylate of a polyfunctional radical, neopentyl glycol diacrylate, Polyethylene-glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, Hydroxy pivalate neopentyl glycol ester diacrylate, The caprolactone addition product diacrylate of hydroxy pivalate neopentyl glycol ester, The acrylic-acid addition product of the diglycidyl ether of 1,6-hexanediol, Hydroxypivalaldehyde and the diacrylate of the acetal compound of trimethylol propane, 2 and 2-screw [4-(AKURIRO yloxy diethoxy) phenyl] propane, 2 and 2-screw [4-(AKURIRO yloxy diethoxy) phenyl] methane, The diacrylate of a hydrogenation bisphenol ethyleneoxide addition product, tricyclodecane dimethanol diacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, A trimethylol propane pro bilene oxide addition product thoria chestnut rate, A glycerol propylene oxide addition product thoria chestnut rate, dipentaerythritol hexaacrylate pentaacrylate mixture, The caprolactone addition product acrylate of dipentaerythritol, tris (AKURIRO yloxy ethyl) isocyanurate, 2-AKURIRO yloxy ethyl phosphate, etc.

[0025] (2) Especially the photopolymerization initiator used by photopolymerization initiator this invention is not limited, and it can be used, choosing it from a well-known thing. The following are raised as an example of representation.

[0026] (2-1) A carbonyl compound acetophenone system, a benzophenone system, A Michler's-ketone

system, a benzyl system, a benzoin system, a benzoin ether system, Sulfur (2-2) compound tetramethylthiuram monosulfide, such as benzyl dimethyl ketal, a benzoin benzoate system, and alpha-ASHIROKI SIMM ester, In (3) thermoplastics constituent light regions, such as the Lynn (2-3) system compounds 2 and 4, such as thioxan tons, and 6-trimethyl benzoyl diphenylphosphino KISHIDO, a thermoplastics constituent with high transparency, The thing excellent in optical properties other than transparency, such as a refractive index, a distributed property, and a rate of a birefringence, is desirable. As an example of representation, a polycarbonate, polymethylmethacrylate, a methyl phthalate homopolymer or a copolymer, polyethylene terephthalate, polystyrene, diethylene-glycol bisallyl carbonate, an acrylonitrile styrene copolymer, a methyl methacrylate styrene copolymer, Pori (-4-methyl pentene -1), etc. are mentioned.

[0027] (4) It can color by the approach of distributing the dissolution or a pigment, and the lens of coloring agent this invention can use a color as a colored lens at the ingredient which forms a lens. Any of a color, an organic pigment, and an inorganic pigment are sufficient as the coloring agent which can be used by this invention, and it can use what is usually used with the colored filter. Also in it, high concentration can be given, the ingredient with which fading cannot occur easily is desirable at the time of lens hardening and use, for example, the following are raised to it.

[0028] an azo system color, an anthraquinone system color, and indigo -- the id -- system color, phthalocyanine system color, carbonium system color, quinone imine system color, methine system color, quinoline system color, nitroglycerine system color, benzoquinone system color, naphthoquinone system color, North America Free Trade Agreement RUIMIDO system color, and peri non -- colors, such as a system color, a pyrylium system color, a thia pyrylium system color, an AZURENIUMU system color, and a squarylium salt system color. Organic pigments, such as polycyclic quinone system pigments, such as a JIAN truck quinone, a halogenation copper phthalocyanine, a copper phthalocyanine, other phthalocyanine pigment, a perylene system pigment, and a pyran TRON system pigment, an indigo system pigment, the Quinacridone system pigment, a pyrrole system pigment, a pyrrolo pyrrole system pigment, and azo pigment. It can be used if it agrees on the conditions as the adhesion coloring material. The above-mentioned coloring agent can be used with an arbitration ratio in the combination of arbitration, mixing, unless other constraint can be found especially.

[0029] (Lens raw material liquid) Lens raw material liquid will not be limited especially if the raw material for forming the above lenses is contained.

[0030] What the liquid which consists of a monomer and a polymerization initiator, the thing which the monomer and the polymerization initiator are dissolving or distributing, the liquid which consists of oligomer and a polymerization initiator, the thing which oligomer and a polymerization initiator are dissolving or distributing, a monomer and oligomer, and a polymerization initiator are dissolving or distributing as a gestalt of lens raw material liquid is mentioned. Moreover, as raw material liquid in the case of considering as a colored lens, what the coloring agent dissolved or distributed is mentioned to the above-mentioned raw material liquid.

[0031] (Lens raw material liquid adhesion part) It may set to the manufacture approach of the lens of this invention, and lens raw material liquid may be made to adhere to which part of the pattern by the wettability difference in a support surface. As long as it puts in another way, you may make it adhere to the part which could be made to adhere to the part to which the wettability of a support surface was changed, or was not changed. Wettability can make it able to adhere to a high part or a hydrophilic part, or wettability can make it adhere to a low part or a non-hydrophilic-property part as a concrete example. When making lens raw material liquid adhere to a non-hydrophilic-property part, a hydrophilic part is preferably covered with dampening water beforehand, and as lens raw material liquid and a hydrophilic part do not contact directly, they can make it adhere to a non-hydrophilic-property part.

[0032] (Adjustment of a lens focal distance) One of the big descriptions of the manufacture approach of the lens of this invention is being able to perform very easily adjusting the focal distance of a lens, i.e., changing curvature.

[0033] Adjustment of the focal distance of the lens of this invention is explained using an example with drawing 1. On the transparency base material 1, the photocatalyst content layer 3 with low wettability with lens raw material liquid is formed, wettability with lens raw material liquid is high in a part of this photocatalyst content layer 3, and the photocatalyst content layer (conversion photocatalyst content layer 3' is said below) from which the wettability corresponding to the part to which lens raw material liquid is made to adhere changed is prepared in it. Furthermore on conversion photocatalyst content layer 3', lens raw material liquid 2 has adhered. It is the example which carried out little adhesion of the lens raw material liquid 2, lens raw material liquid 2 of drawing 1 (a) is little, and since \*\*\*\* also spreads in whole conversion photocatalyst content layer 3', it can form a micro lens with a long focal distance with small curvature. In lens raw material liquid, it is the example of whenever [ middle ] which carried out amount adhesion, and curvature increases as compared with drawing 1 R> 1 (a), and, as for drawing 1 (b), a micro lens with a short focal distance is formed. Drawing 1 (c) is the example to which lens raw material liquid was made to adhere in large quantities, even if lens raw material liquid 2 is extensive, lens raw material liquid does not spread in the wettability low photocatalyst content layer 3, but a micro lens with a short focal distance with high curvature is formed.

[0034] Thus, according to the manufacture approach of the lens of this invention, the focal distance of a micro lens has an advantage easily controllable by the coating weight of the lens raw material liquid per place. Moreover, since magnitude at the bottom is prescribed by the magnitude of a pattern, even if the amount of lens raw material liquid changes, magnitude at the bottom has the advantage not changing. Moreover, even if the location which adheres lens raw material liquid first has shifted somewhat, since the location of lens raw material liquid is corrected to the location of a pattern by wettability difference, it excels in the point that the very high micro-lens array of location precision can be manufactured.

[0035] (Lens raw material liquid adhesion by coating) It can be made to adhere by coating a support surface with lens raw material liquid in the manufacture approach of the lens of this invention. In performing this coating, approaches, such as DIP coating, roll coating, bead coating, spin coating, air doctor coating, blade coating, knife coating, rod coating, gravure coating, rotary screen coating, kiss coating, slot orifice coating, spray coating, cast coating, and extrusion coating, can specifically be used, and these are advantageous at the point which creates a lot of lens configuration objects for a short time.

[0036] Moreover, in the case of the colored lens array of two or more colors, it is possible to manufacture the process which forms the pattern by wettability difference in a support surface, the process to which the lens raw material liquid colored by the coating approach by the above all directions methods is made to adhere, and the process which stiffens lens raw material liquid as occasion demands by repeating by the Isshiki [ every ] need color number.

[0037] (Lens raw material liquid adhesion by the nozzle regurgitation) It can be made to adhere in the manufacture approach of the lens of this invention by carrying out the nozzle regurgitation of the lens raw material liquid to a support surface. In performing this regurgitation, specifically For example, a micro syringe, A dispenser, an ink jet, the method that flies lens raw material liquid by external stimulus of electric field etc. from the needle point, The method which flies lens raw material liquid from a component using oscillating components, such as a piezo-electric element which vibrates by external stimulus, Approaches, such as a method which makes the lens raw material liquid made to adhere to the needle point adhere to a support surface, can be used, and these have an advantageous contact angle at the point which creates a large lens configuration object with high height.

[0038] Moreover, when manufacturing the colored lens array of two or more colors, the nozzle for the need [ of being based on the above all directions methods ] color number can be used, and it can be made to adhere by carrying out the nozzle regurgitation of the colored lens raw material liquid containing the ingredient for forming the lens of each color from each nozzle to a support surface.

[0039] Moreover, when manufacturing the colored lens array of two or more colors using a monochromatic nozzle, it is also possible to manufacture the process which forms the pattern by



wettability difference in a support surface, the process to which the lens raw material liquid colored in the nozzle regurgitation by the above all directions methods is made to adhere, and the process which stiffens lens raw material liquid as occasion demands by repeating by the need color number.

[0040] (Micro-lens array) In the manufacture approach of the lens of this invention, a micro lens is arranged regularly suitably and a micro-lens array is manufactured. Since the array of this micro-lens array corresponds to the pattern by wettability difference and the configuration of the base of a micro lens also supports the pattern by wettability difference, the location of the micro lens which is the suitable mode of this invention, and the precision of a configuration are high. Moreover, since it is possible to make lens raw material liquid adhere only to a wettability high part, in that case, adhesion is more firm and a micro lens with more high reinforcement can be manufactured. Moreover, the contact surface is not a circular chisel, since it can design in a polygonal configuration, compared with a circular lens, it is possible to make small area of parts other than a lens configuration object, and a micro-lens array with a high numerical aperture can be manufactured easily.

[0041] Moreover, by making colored lens raw material liquid adhere, a location and configuration precision are high like the above-mentioned micro lens, adhesion and reinforcement are high, and a colored micro-lens array with a high numerical aperture can be manufactured easily.

[0042] The sectional view of the micro-lens array which is the suitable mode of such this invention is shown in drawing 2. Conversion photocatalyst content layer 3' from which the photocatalyst content layer 3 and wettability changed is formed on a base material 1, and the lens 2 is formed on the photocatalyst content layer 3 by which conversion is not carried out further.

[0043] The sectional view of the colored micro-lens array which is the suitable mode of such invention is shown in drawing 3. Denaturation photocatalyst content layer 3' from which the photocatalyst content layer 3 and wettability changed is formed on a base material 1, and the colored 1st color lens 15, the 2nd color lens 16, and the 3rd color lens 17 are formed on photocatalyst content layer top 3 which has not denaturalized further.

[0044] The ingredient which constitutes a base material base material will not be limited, especially if itself or a layer can be formed, and the pattern by wettability difference can be formed in a front face and a micro lens can be formed. If a transparent material is used for a base material and it is the base material of light transmission nature, it is not necessary to remove a lens from a base material at a next process, and is greatly effective in manufacture of a micro-lens array. As an ingredient of such a base material, if generally used for manufacture of a micro-lens array, it is not limited, but you may be any of an inorganic material and an organic material, for example, plastic film, such as soda glass, quartz glass, optical glass, BSC7 by Hoya Corp. etc. and the glass for (electronics) (alkali free glass etc.) and translucent ceramics, a polycarbonate, a methyl methacrylate single polymer or a copolymer, polyethylene terephthalate, and polystyrene, a sheet plastic, etc. can be mentioned preferably.

[0045] The configuration of a base material and thickness can be gestalten which can be changed according to an application and are usually used.

[0046] the suitable voice of photocatalyst content layer (principle of wettability change) this invention – it can set like and the pattern by wettability difference can be formed in the part which received the optical exposure using the photocatalyst which can cause a chemical change to nearby matter (binder etc.) by the exposure of light. Although the mechanism of action by the photocatalyst of the suitable mode of this invention is not necessarily clear, it is thought by changing the chemical structure of a binder etc. by the reactive oxygen species which the carrier generated to the photocatalyst by the exposure of light changed the chemical structure of a binder etc. directly, or produced under existence of oxygen and water that the wettability of a support surface changes.

[0047] In the suitable mode of this invention, with a photocatalyst, using an operation of oxidation of the organic radical and additive which are some binders, decomposition, etc., change the wettability of the optical exposure section, hydrophilic-property-ize, wettability with a non-irradiating part is made to produce a big difference, and pattern information is recorded.

[0048] (Photocatalyst ingredient) Although the titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) known, for example as an optical semi-conductor, a zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ), oxidization tin ( $\text{SnO}_2$ ), strontium titanate ( $\text{SrTiO}_3$ ) and tungstic oxide ( $\text{WO}_3$ ), the bisumuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), and a metallic oxide like ferrous oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) can be mentioned as a photocatalyst ingredient used suitable for this invention, especially titanium oxide is desirable. Bandgap energy of titanium oxide is high and is chemically stable, it does not have toxicity, either and its acquisition is also advantageous at an easy point.

[0049] In the titanium oxide as a photocatalyst, although both an anatase mold and a rutile mold can be used, anatase mold titanium oxide is desirable. Specifically, the anatase mold titania sol (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., STS-02, 7nm of diameters of average microcrystal) of a hydrochloric-acid amalgam-decomposition mold and the anatase mold titania sol (the Nissan chemistry, TA-15, 12nm of diameters of average microcrystal) of a nitric-acid amalgam-decomposition mold can be mentioned.

[0050] Although particle size is small, since a photocatalysis occurs [ the direction ] efficiently and the granularity of the front face of a photocatalyst content layer becomes small, the particle size of a photocatalyst is desirable. A thing 50nm or less has desirable mean particle diameter, and a thing 20nm or less is more preferably desirable. If the average of roughness height of a photocatalyst content layer is larger than 10nm, with surface irregularity, the wettability to water, a solvent, or ink will become small, and will tend to become inadequate [ a wettability manifestation ].

[0051] As for the amount of the photocatalyst in a photocatalyst content layer, it is desirable that it is 5 % of the weight - 60 % of the weight, and it is more desirable that it is 20 % of the weight - 40 % of the weight.

[0052] (Binder component) The binder used for a photocatalyst content layer in the suitable mode of this invention has high binding energy with which the main frame is not preferably decomposed by optical pumping of said photocatalyst, and can mention the organopolysiloxane which constructed the bridge in the reactant silicone which was excellent in hydrolysis, the organopolysiloxane which carries out a polycondensation and demonstrates big reinforcement or (2) water repellence, or oil repellency in chloro or alkoxysilane with (1) sol gel reaction etc.

[0053] In the above (1), one sort or two sorts or more of hydrolysis condensates of the silicon compound expressed with general formula  $\text{YnSiX}_{4-n}$  ( $n=1-3$ ) and a cohydrolysis compound can be subjects. In said general formula, Y can be an alkyl group, a fluoro alkyl group, a vinyl group, an amino group, or an epoxy group, and X can be a halogen, a methoxyl group, ethoxyl, or an acetyl group.

[0054] Specifically Methyltrichlorosilan, methyl tribrom silane, methyl trimetoxysilane, Methyl triethoxysilane, a methyl triisopropoxy silane, MECHIRUTORI t-butoxysilane; Ethyl trichlorosilan, Ethyl tribrom silane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, An ethyl triisopropoxy silane, ECHIRUTORI t-butoxysilane; n-propyl trichlorosilan, n-propyl tribrom silane, n-propyltrimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl triisopropoxy silane, n-pro PIRUTORI t-butoxysilane; n-hexyl trichlorosilan, n-hexyl tribrom silane, n-hexyl trimethoxysilane, n-hexyl triethoxysilane, n-hexyl triisopropoxy silane, n-HEKISHIRUTORI t-butoxysilane; n-decyltrichlorosilan, n-decyltribromsilane, n-decyltrimetoxysilane, n-decyltriethoxysilane, n-DESHIRU triisopropoxy silane, n-DESHIRUTORI t-butoxysilane; n-octadecyltrichlor silane, n-octadecyl tribrom silane, n-octadecyltrimethoxysilane, n-octadecyl triethoxysilane, n-octadecyl triisopropoxy silane, n-OKUTADESHIRUTORI t-butoxysilane; Phenyl trichlorosilan, Phenyl tribrom silane, phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, A phenyl triisopropoxy silane, FENIRUTORI t-butoxysilane; A tetra-KURORU silane, A tetra-bromine silane, a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, Tetra-butoxysilane, dimethoxy diethoxysilane; A dimethyl dichloro silane, dimethyl -- a jib -- a ROM silane, dimethyldimethoxysilane, and a dimethyl diethoxysilane; diphenyl dichloro silane -- diphenyl -- a jib -- a ROM silane, diphenyldimethoxysilane, and a diphenyl diethoxysilane; phenylmethyl dichloro silane -- phenylmethyl -- a jib -- a ROM silane and phenylmethyldimethoxysilane -- Phenylmethyldiethoxysilane; TORIKURORU hydrosilane, TORIBU ROM hydrosilane, Trimethoxy hydrosilane, triethoxy hydrosilane, triisopropoxy hydrosilane, Tri(t-butoxy) hydrosilane; Vinyl trichlorosilan, vinyl tribrom silane, Vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, a vinyl

triisopropoxy silane, BINIRUTORI t-butoxysilane; Trifluoro propyl trichlorosilan, Trifluoro propyl tribrom silane, trifluoropropyl trimetoxysilane, Trifluoropropyl triethoxysilane, trifluoropropyl triisopropoxysilane, Trifluoro pro PIRUTORI t-butoxysilane; gamma-glycidoxy propyl methyldimethoxysilane, Gamma-glycidoxypropylmethyldietoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl triisopropoxy silane, gamma-glycidoxy pro PIRUTORI t-butoxysilane; Gamma-metaacryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-metaacryloxypropylmethyldiethoxysilane, gamma-meta-acryloxyprophyltrimethoxysilane, gamma-meta-acryloxyprophyltriethoxysilane, a gamma-meta-acryloxyprophyl triisopropoxy silane, gamma-meta-acryloxy pro PIRUTORI t-butoxysilane; gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl methyldiethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl triisopropoxy silane, gamma-amino pro PIRUTORI t-butoxysilane; Gamma-mercaptpropylmethyl dimethoxysilane, gamma-mercapto propylmethyl diethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-mercapto propyl triethoxysilane, gamma-mercapto propyl triisopropoxy silane, gamma-mercapto pro PIRUTORI t-butoxysilane; beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane;, those partial hydrolysate;, and those mixture can be mentioned.

[0055] Moreover, what the polysiloxane which contains a fluoro alkyl group preferably especially as a binder can be used, and one sort or two sorts or more of hydrolysis condensates of following fluoro alkoxy silane \*\* and a cohydrolysis condensate are specifically mentioned, and is generally known as a fluorine system silane coupling agent may be used.

CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF (CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF (CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF (CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Si 3CF<sub>3</sub> (OCH<sub>3</sub>) 7 (CF<sub>2</sub>) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Si (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) 3CF<sub>3</sub> (OCH<sub>3</sub>) 3CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>) 2CF<sub>3</sub> (OCH<sub>3</sub>) 5CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>) 2CF<sub>3</sub> (OCH<sub>3</sub>) 7CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>) 2CF<sub>3</sub> (OCH<sub>3</sub>) 9CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>) 2 (OCH<sub>3</sub>) 2CF (CF<sub>3</sub>) 4CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>) 2 (OCH<sub>3</sub>) 2CF (CF<sub>3</sub>) 6CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>) 2 (OCH<sub>3</sub>) 2CF (CF<sub>3</sub>) 8CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>) 2CF<sub>3</sub> (OCH<sub>3</sub>) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiCH<sub>3</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) 2CF<sub>3</sub> (OCH<sub>3</sub>) 3 (CF<sub>2</sub>) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiCH<sub>3</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) 2CF<sub>3</sub> (OCH<sub>3</sub>) 5 (CF<sub>2</sub>) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiCH<sub>3</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) 2CF<sub>3</sub> (OCH<sub>3</sub>) 7 (CF<sub>2</sub>) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiCH<sub>3</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) 2CF<sub>3</sub> (OCH<sub>3</sub>) 3CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si (CF<sub>2</sub>) 3CF<sub>3</sub> (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 5CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si (CF<sub>2</sub>) (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

3CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> -- the above fluoro alkyl groups By using the polysiloxane to contain as a binder, the water repellence of the non-light exposure section of a photocatalyst content layer improves greatly, and the function which bars adhesion of a lens constituent, the coating for black matrices, etc. improves.

[0056] The compound which has the frame expressed with the following general formula as reactant silicone of the above (2) can be mentioned.

- As for Si(R<sub>1</sub>) (R<sub>2</sub>) O<sub>n</sub>-, however n, two or more integers, and R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> can be the permutation or the unsubstituted alkyls, the alkenyl, the aryls, or the cyano alkyl groups of carbon numbers 1-10, respectively. Less than [ of the whole / 40 mol % ] can be vinyl, phenyl, and halogenation phenyl preferably. Moreover, since surface energy becomes the smallest, that R<sub>1</sub> and/or whose R<sub>2</sub> are methyl groups is desirable, a methyl group is more than 60 mol % preferably, and it has reactant radicals, such as at least one or more hydroxyl groups, in a chain in a chain end or a side chain.

[0057] Moreover, the stable ORGANO silicon compound which does not cause crosslinking reaction like dimethylpolysiloxane with the aforementioned organopolysiloxane may be mixed to a binder.

[0058] (Other components used for a photocatalyst content layer) Since the wettability of the unexposed section is reduced, the photocatalyst content layer used suitable for this invention can be made to contain a surfactant. Although this surfactant will not be limited if decomposition removal is carried out with a photocatalyst, specifically desirable -- for example, the product made from a Japanese surfactant industry -- :NIKKOL It BL(s). The surface active agent of hydrocarbon systems,

such as each series of BC, BO, and BB, Du Pont make: ZONYL FSN, FSO, Asahi Glass make : Sir chlorofluorocarbon S- 141, 145, and Dainippon Ink:megger fuck F- 141, 144, and the product made from NEOSU -- :FUTAJIENTO F-200, F251, and Daikin Industries:uni-dyne DS- 401, 402, and the product made from a three em -- :Fluorad FC-170 and 176 grades a fluorine system Or the nonionic surface active agent of a silicone system can be mentioned. Moreover, a cation system, an anion system, and an amphoteric surface active agent can also be used.

[0059] moreover, in the photocatalyst content layer used suitable for this invention Other components, for example, polyvinyl alcohol, unsaturated polyester, acrylic resin, Polyethylene, diallyl phthalate, an ethylene propylene dien monomer, An epoxy resin, phenol resin, polyurethane, melamine resin, a polycarbonate, A polyvinyl chloride, a polyamide, polyimide, styrene butadiene rubber, Chloroprene` rubber, polypropylene, polybutylene, polystyrene, Oligomer, such as polyvinyl acetate, nylon, polyester, polybutadiene, polybenzimidazole, a polyacrylonitrile, epichlorohydrin, polysulfide, and polyisoprene, and a polymer can be included.

[0060] (The formation approach of a photocatalyst content layer) Although especially the formation approach of a photocatalyst content layer is not limited, it can apply to a base material the coating liquid which contained the photocatalyst, for example by the approach of a spray coat, a DIP coat, a roll coat, a bead coat, etc., and can form it. Moreover, when the component of an ultraviolet curing mold is contained as a binder, the layer of the constituent containing a photocatalyst can be formed on a base material by irradiating ultraviolet rays and performing hardening processing.

[0061] Although it is not limited especially as a solvent which can be used for coating liquid when using the coating liquid containing a photocatalyst etc., the organic solvent of alcoholic systems, such as ethanol and isopropanol, can be mentioned, for example.

[0062] (Exposure beam of light on which a photocatalyst is made to act) The exposure beam of light for making a photocatalyst act will not be limited if a photocatalyst can be excited. As such a thing, they can be the electromagnetic wave of short wavelength or long wavelength, and a radiation more nearly further than these beams of light besides ultraviolet rays, a visible ray, and infrared radiation.

[0063] For example, since excitation wavelength is in 380nm or less as a photocatalyst when using an anatase mold titania, ultraviolet rays can perform excitation of a photocatalyst. As what emits such ultraviolet rays, a mercury lamp, a metal halide lamp, a xenon lamp, an excimer laser, and the other ultraviolet-rays light sources can be used, and the wettability on the front face of the film can be changed by changing an illuminance, an exposure, etc.

[0064] Drawing 4 is the explanatory view showing an example of the manufacture approach of a micro lens using such a photocatalyst that is the suitable mode of this invention. As shown in drawing 4 (a), the photocatalyst content layer 3 is formed on a base material 1, the exposure beam of light 5 is irradiated through a photo mask 4 from on the, and conversion photocatalyst content layer 3' is formed. Subsequently, as shown in drawing 4 (b), a lens 2 can be formed by making lens raw material liquid adhere to discharge and conversion photocatalyst content layer 3' from the regurgitation nozzle 6.

[0065] The protection-from-light layer used suitable for the lens of protection-from-light layer this invention is formed corresponding to the location and configuration of a lens, and it is prepared so that the unnecessary beam of light of the perimeter of a lens may not carry out incidence to a lens. A protection-from-light layer is more preferably prepared in a micro-lens array.

[0066] In the suitable mode of this invention, the formation approach of a protection-from-light layer is formed using a wettability difference like [ it is desirable and / formation of this protection-from-light layer ] formation of a lens, although not limited. The pattern by the wettability difference for specifically forming the protection-from-light layer pattern corresponding to a lens pattern in the rear face which is the side which does not form the lens of a transparence base material is formed. The liquid containing the ingredient for forming a protection-from-light layer in the part which has the specific wettability of the protection-from-light layer pattern of a base material is made to adhere, and the lens which has a protection-from-light layer is manufactured by stiffening the liquid containing the ingredient for forming

a protection-from-light layer.

[0067] Although it will not be limited especially if general as an ingredient which forms a protection-from-light layer, the protection-from-light nature resin thin film formed using the coating material which consists of acrylic thermoplastics which contains carbon black, for example is mentioned.

[0068] Drawing 5 is the sectional view showing an example of the micro-lens array which has a protection-from-light layer which is the suitable mode of such this invention. the photocatalyst content layer 3 forms also in the field (rear face) in which the photocatalyst content layer 3 is formed on the base material 1, a lens 2 is formed in the part which is not the conversion photocatalyst content layer 3', and the lens 2 of a base material 1 is not formed further in drawing 5 -- having -- the conversion photocatalyst content layer 3' -- the protection-from-light layer 7 is formed upwards.

[0069] Drawing 6 is the top view seen from the field in which the protection-from-light layer of the micro-lens array which has such a protection-from-light layer was prepared. It turns out that opening of the protection-from-light layer 7 is prepared corresponding to the center of a lens 2.

[0070] The micro-lens array which is the suitable mode of use this invention to image pick-up equipment can be suitably used as components adjoined or stuck to an image sensor called CCD in order to raise the photosensitivity of image pick-up equipment. In this case, it is desirable to prepare a protection-from-light layer for the reasons of avoiding the bad influence to the property of the contrast fall by the stray light etc. preferably. Moreover, in order to raise the permeability of light, for the reason for preventing coloring of the photocatalyst content layer by interference of light etc., it is desirable to make a photocatalyst content layer thin, and it may be 0.2 micrometers or less more preferably the thickness of 1 micrometer or less suitably.

[0071] Drawing 7 is the sectional view showing an example of image pick-up equipment which comes to use the micro-lens array which has such a protection-from-light layer. The micro-lens array which has the protection-from-light layer 7 is prepared on the image sensor section 18 which consists of a colored filter 9 and an optoelectric transducer 10. Incidence of the incident light 8 is carried out to the image sensor section 18 through a micro-lens array.

[0072] Moreover, the colored micro-lens array which is the suitable mode of this invention can have the colored filter which is the configuration component of an image sensor, and the function which a micro RENSU array has, and can realize the image sensor which has the function of a micro-lens array with the simple configuration which does not use a colored filter. In this case, it is desirable to prepare a protection-from-light layer for the reason for avoiding the bad influence to properties, such as a contrast fall by the stray light and a fall of saturation, preferably etc. Moreover, in order to raise the permeability of light, for the reason for preventing coloring of the photocatalyst content layer by interference of light etc., it is desirable to make a photocatalyst content layer thin, and it may be 0.2 or less mmum more preferably the thickness of 1 micrometer or less suitably.

[0073] Drawing 8 is the sectional view showing an example of image pick-up equipment which comes to use the colored micro-lens array which has such a protection-from-light layer 7. On the optoelectric transducer, the colored micro lens which has a protection-from-light layer is prepared. Incidence of the incident light 8 is carried out to an optoelectric transducer 10 through a colored micro-lens array.

[0074] The micro-lens array which is the suitable mode of use this invention to a display can be suitably used as components adjoined or stuck to the display of a liquid crystal display etc. in order to raise the brightness to the direction of a viewer. In this case, in order to suppress the effect of surrounding outdoor daylight, such as indoor lighting and sunlight, preferably and to raise display image quality, it is desirable to prepare a protection-from-light layer. Moreover, in order to raise the permeability of light, it is desirable to make a photocatalyst content layer thin for the reason for preventing coloring of the photocatalyst content layer by interference of light etc., and it may be 0.2 micrometers or less more preferably the thickness of 1 micrometer or less suitably.

[0075]

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] In the manufacture approach of the lens of this invention, it is the explanatory view of the approach of adjusting a focal distance.

[Drawing 2] It is the sectional view showing an example of the micro-lens array which is the suitable mode of this invention.

[Drawing 3] It is the sectional view which is the suitable mode of this invention and in which showing an example of a colored micro-lens array.

[Drawing 4] It is the explanatory view of the manufacture approach of a micro lens using the photocatalyst which is the suitable mode of this invention.

[Drawing 5] It is the sectional view showing an example of the micro-lens array which has a protection-from-light layer which is the suitable mode of this invention.

[Drawing 6] It is the top view seen from the field in which an example of the micro-lens array which has a protection-from-light layer which is the suitable mode of this invention is shown, and the protection-from-light layer was prepared.

[Drawing 7] It is the sectional view showing an example of an image sensor which comes to use the micro-lens array which is the suitable mode of this invention, and which has a protection-from-light layer.

[Drawing 8] It is the sectional view showing an example of the image sensor constituted using the colored micro-lens array which is the suitable mode of this invention, and which has a protection-from-light layer.

[Drawing 9] It is the sectional view showing an example of a display which comes to use the micro-lens array which is the suitable mode of this invention, and which has a protection-from-light layer.

[Drawing 10] It is the sectional view showing an example of the liquid crystal display constituted using the colored micro-lens array which is the suitable mode of this invention, and which has a protection-from-light layer.

[Description of Notations]

1 Base Material

2 Lens

3 Photocatalyst Content Layer

3' conversion photocatalyst content layer

4 Photo Mask

5 Exposure Beam of Light

6 Regurgitation Nozzle

7 Protection-from-Light Layer

- 8 Incident Light
  - 9 Colored Filter
  - 10 Optoelectric Transducer
  - 11 Luminescence
  - 12 Opening
  - 13 Liquid Crystal Device
  - 14 Light Source
  - 15 1st Color Lens
  - 16 2nd Color Lens
  - 17 3rd Color Lens
  - 18 Image Sensor Section
  - 19 Liquid Crystal Display Section
  - 20 Micro-Lens Array Section with Protection-from-Light Layer
  - 21 Colored Micro-Lens Array Section with Protection-from-Light Layer
- 

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-2802

(P2000-2802A)

(43) 公開日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

G 0 2 B 3/00

G 0 2 B 3/00

A 4 F 2 1 3

B 2 9 D 11/00

B 2 9 D 11/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平10-167316

(22) 出願日

平成10年6月15日 (1998.6.15)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 山 本 学

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 小 林 弘 典

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

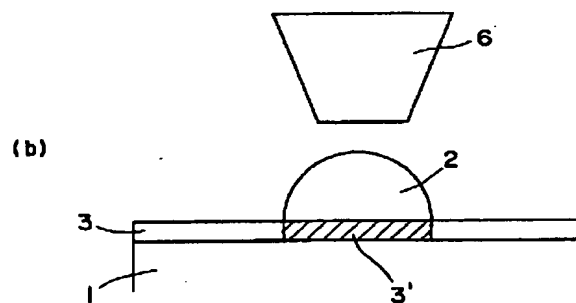
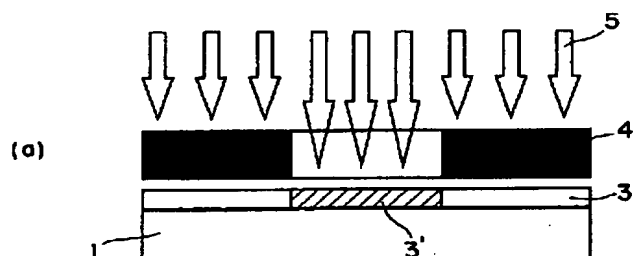
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レンズおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 微細なレンズを位置精度よく形成でき、レンズの焦点距離も容易に変更でき、簡単な工程で形成できる、レンズの製造方法を提供する。

【解決手段】 支持体の表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記支持体表面の特定の濡れ性を有する部位にレンズを形成するための材料を含む液体を付着させる工程と、前記レンズを形成するための材料を含む液体を硬化させてレンズを形成する工程とを含むレンズの製造方法。





(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体の表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、  
前記支持体表面の特定の濡れ性を有する部位にレンズを形成するための材料を含む液体を付着させる工程と、  
前記レンズを形成するための材料を含む液体を硬化させてレンズを形成する工程、とを含むことを特徴とする、  
レンズの製造方法。

【請求項2】前記支持体が透明である、請求項1に記載のレンズの製造方法。

【請求項3】前記レンズがマイクロレンズである、請求項1に記載のレンズの製造方法。

【請求項4】前記マイクロレンズが規則的に配置されることによりマイクロレンズアレイとなっている、請求項3に記載のレンズの製造方法。

【請求項5】前記レンズが単色または複色に着色されている、請求項1に記載のレンズの製造方法。

【請求項6】前記マイクロレンズが規則的に配置されており、特定の色に着色されたレンズを複色配置することにより有色マイクロレンズアレイとする、請求項4に記載のレンズの製造方法。

【請求項7】前記支持体が、その表面に光触媒とバインダーを含有する光触媒含有層が形成されてなるものであり、前記光触媒含有層に光を照射することによって、光触媒作用により前記支持体の表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する、請求項1に記載のレンズの製造方法。

【請求項8】前記光触媒含有層が、少なくとも光触媒としての光半導体物質と、バインダー成分とを含むものである、請求項7に記載のレンズの製造方法。

【請求項9】前記支持体の光照射により濡れ性が変化した部位上に、前記レンズを形成するための材料を含む液体を付着させる、請求項7に記載のレンズの製造方法。

【請求項10】前記支持体の光照射を受けずに濡れ性が変化していない部位上に、前記レンズを形成するための材料を含む液体を付着させる、請求項7に記載のレンズの製造方法。

【請求項11】前記支持体に前記レンズを形成するための材料を含む液体をコーティングによって付着させる、請求項1に記載のレンズの製造方法。

【請求項12】前記支持体に前記レンズを形成するための材料を含む液体をノズル吐出によって付着させる、請求項1に記載のレンズの製造方法。

【請求項13】前記支持体に前記着色されたレンズを形成するための材料を含む液体を、必要色数分だけ各色それぞれのノズルからノズル吐出によって付着させることにより有色マイクロレンズアレイを得る、請求項1に記載のレンズの製造方法。

【請求項14】1つの支持体に対して、レンズの色毎に請求項1に記載の方法を繰り返すことにより、複色色の

2

有色マイクロレンズアレイを得る、請求項1に記載のレンズの製造方法。

【請求項15】前記支持体に前記レンズを形成するための材料を含む液体を付着させる量を変化させることによって、レンズの焦点距離を調節する、請求項1に記載のレンズの製造方法。

【請求項16】請求項2に記載のレンズの製造方法において、さらに、

10 前記透明支持体のレンズを形成しない側である裏面に、  
レンズパターンに対応した遮光層パターンを形成するための濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、  
前記支持体の前記遮光層パターンの特定の濡れ性を有する部位に遮光層を形成するための材料を含む液体を付着させる工程と、

前記遮光層を形成するための材料を含む液体を硬化させて遮光層を形成する工程、とを含むことを特徴とする、  
遮光層を有するレンズの製造方法。

【請求項17】前記支持体に前記遮光層を形成するための材料を含む液体をコーティングによって付着させる、  
20 請求項16に記載の遮光層を有するレンズの製造方法。

【請求項18】前記支持体に前記遮光層を形成するための材料を含む液体をノズル吐出によって付着させる、  
請求項16に記載の遮光層を有するレンズの製造方法。

【請求項19】透明支持体と、光照射されることによって、光触媒の作用により、濡れ性が変化する光触媒含有層を有し、  
光触媒含有層の濡れ性が変化した部位上に、または濡れ性の変化していない部位上にレンズが形成されていることを特徴とする、  
30 レンズ。

【請求項20】前記透明支持体の、レンズが形成されていない側である裏面に、光照射されることによって、  
光触媒の作用により、濡れ性が変化する光触媒含有層を有し、  
40 光触媒含有層の濡れ性が変化した部位上に、または濡れ性の変化していない部位上にレンズパターンに対応した遮光層パターンが形成されている、請求項19に記載のレンズ。

【請求項21】請求項19または20に記載のレンズがマイクロレンズであって、前記マイクロレンズがアレイ状に配置されてなる、  
マイクロレンズアレイ。

【請求項22】請求項19または20に記載のレンズが複色色からなる有色マイクロレンズであって、前記有色  
40 マイクロレンズがアレイ状に配置されてなる、有色マイクロレンズアレイ。

【請求項23】請求項21または22に記載のマイクロレンズアレイまたは有色マイクロレンズアレイを用いてなる撮像装置。

【請求項24】請求項21または22に記載のマイクロレンズアレイまたは有色マイクロレンズアレイを用いてなるディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

50

(3)

3

【発明の属する技術分野】本発明は、レンズおよびその製造方法に関し、特に好適にはCCD等を用いた撮像装置や、液晶等を用いたディスプレイに用いるのに好適なマイクロレンズアレイおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から用いられているレンズのうち、特にマイクロレンズあるいはマイクロレンズを規則的に配置して構成したマイクロレンズアレイは、ファインオプティクス、その他の分野において利用されており、例えば液晶ディスプレイを構成する部品として、またビデオカメラなどに用いられる電荷結合型固体撮像素子（CCD）に隣接する部品としての需要が高まっている。

【0003】このようなマイクロレンズの製造方法としては、例えば特開平3-21901号公報および特開平5-164904号公報に記載のように、マスクを介したエッチングによって透明層な熱変形樹脂パターンを得た後に、熱変形樹脂パターンを加熱により変形させてマイクロレンズを形成する方法が知られている。しかしながらこの方法は、エッチングの進行が等方性である等の理由のため、微細レンズの形成が困難であり、レンズの焦点距離の調整に制約があるうえ、工程が複雑であった。

【0004】また、マイクロレンズの別の製造方法として、例えば特開平2-165932号公報に記載のように、透明基板上にレンズ原料液を小滴として吐出した後硬化させることによってマイクロレンズアレイを形成する方法が知られている。しかしながら、この方法は透明基板とレンズ原料液との接触角によってレンズ形状が制約されるため、焦点距離を調節することが難しかった。また特定の接触角を得るためには特定の表面張力をもつレンズ原料液を選択しなければならず、材料選択の幅が狭かった。また接触面の形状は円形に限られ、多角形パターンの接触面を持つことはできなかった。また従来はレンズの曲率を高めようとするとレンズ原料液と支持体とを反発させなくてはならないので、接着力が悪化する問題点もあった。

【0005】また、特開平5-206429号公報記載のように、マイクロレンズアレイと、複数の色フィルタを積層して構成した有色フィルタアレイとが担った機能を、単一の有色マイクロレンズアレイ層で実現する方法が提案されている。

【0006】このような有色マイクロレンズアレイの製造方法としては、例えば特開平5-206429号公報に記載のように、有色フィルタアレイをフォトリソグラフィ法で形成し、それぞれの有色フィルタ上にマイクロレンズの型を形成し、等方性エッチングによってこの型を有色フィルタアレイに移して、有色フィルタアレイをマイクロレンズ化する、という方法がある。また、特願平8-201793号公報記載のように、フォトレジストとガラスエッチングにより、レンズ形状の凹部をガ

4

ラス基板に形成し、各色に対応した部分に、着色したレンズ形成材料を充填するといった方法がある。しかし、前者の例においては工程が非常に複雑であり、また、後者の例においてはガラス基板の凹部にレンズを形成することとなり、エッチング工程の制御が非常に難しい、レンズ形成材料の屈折率を大きくしなければレンズ効果が得られないといった問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の課題を解決するものであって、本発明の目的は、簡単な工程で、レンズを製造する方法であって、特に位置精度よく微細なマイクロレンズおよびマイクロレンズアレイを製造でき、マイクロレンズの焦点距離の変更も容易である製造方法並びにその方法によって製造したレンズ、マイクロレンズおよびマイクロレンズアレイを提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、濡れ性の違いによるパターン上に、レンズを形成するための材料を含む液体を選択的に付着させ、硬化させてレンズを形成することにより、上記の目的を達することができることを見出した。すなわち、本発明のレンズの製造方法は、支持体の表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記支持体表面の特定の濡れ性を有する部位にレンズを形成するための材料を含む液体を付着させる工程と、前記レンズを形成するための材料を含む液体を硬化させてレンズを形成する工程とを含むことを特徴とする方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】濡れ性の違いによるパターン  
（濡れ性）本発明における支持体は、その表面にレンズを形成するための材料を含む液体（以下、レンズ原料液ともいう）が付着する部分と付着しない部分に区別される濡れ性の違いを有するものである。このように区別される表面を有していれば、特に濡れ性を示す数値は限定されない。また、濡れ性が区別される表面は、支持体それ自体の表面であっても、湿し水処理といった表面処理後の支持体表面であってもよい。

【0010】本発明において濡れ性は、飽和炭化水素系の液体などの分散力成分のみを有する液体、水などの水素結合を持つ液体、およびそれ以外の分散力成分と極性成分を持つヨウ化メチレンなどの液体の接触角、または固体表面の表面自由エネルギー、固体表面の臨界面張力などで評価できる。本発明を限定するものではないが、一例としては本発明に用いる支持体の濡れ性の高い部分は、例えば70 dyne/cm以上、濡れ性の低い部分は、例えば30 dyne/cm以下であることができる。

【0011】（濡れ性変化方法）支持体表面の濡れ性を変化させ、パターンを形成する方法は、支持体の表面を

(4)

5

改質する方法、支持体の表面に濡れ性の異なる被膜を部分的に形成する方法、支持体表面の被膜を部分的に除去し濡れ性の異なる部分を形成する方法、支持体表面全体に被膜を形成しその被膜を部分的に改質する方法などがあげられ、特に限定されない。

【0012】このうち好ましい方法は、支持体表面全体に被膜を形成しその被膜を部分的に改質する方法であり、特に、支持体表面全体に光照射によって濡れ性が変化する光触媒含有層を形成し、光照射によってパターンを形成することが、現像が必要ない、パターン形成時に転写や除去にともなうゴミが出ない、大きな段差なく濡れ性の異なる部分が形成できる、材料が安価である等の利点をもち、微細なレンズを精度良く大量生産を行うことができる点でより好ましい。

【0013】(パターン形状) レンズ原料液を付着させる部分は、濡れ性が変化した部分または変化しなかった部分のいずれであってもよいが、そのパターン形状は、レンズを形成できるものであれば特に限定されない。好ましくは、レンズ原料液を付着させるパターン形状は、正方形、円、正六角形などであることができる。

【0014】レンズ原料液を付着させる部分の個数は限定されないが、好ましくは多数の付着部分を規則的に設けることが好ましい。

【0015】パターンの大きさは、用途に応じて適宜設計できる。本発明のレンズの製造方法は、微細なマイクロレンズを形成できる点にも特徴があり、微小なものとしては例えば直径2μmの大きさであることができる。

【0016】また、レンズ原料液付着部と非付着部との面積比も限定されないが、例えば10000:1~1:10000であることができる。

#### 【0017】レンズ

(レンズを形成する材料) 本発明のレンズを構成する材料は、支持体に液状のものとして付着させた後に硬化することができ、硬化後は用途に応じたレンズとして機能できる透明材料であれば特に限定されない。

【0018】このような材料としては、例えば光硬化性樹脂と光重合開始剤との組み合わせ、および熱硬化性樹脂などが挙げられる。このうち紫外線硬化樹脂などの光硬化性樹脂は硬化が容易かつ迅速である点、硬化時にレンズ形成材料および支持体が高温度とならない点などで好ましい。

【0019】また、上記のような材料を着色剤にて着色し、有色フィルタ機能を兼ね備えた有色レンズとする場合、着色剤としては染料、無機顔料、有機顔料等が挙げられる。

【0020】このような材料としては具体的には例えば次のものが挙げられる。

#### 【0021】(1) 光硬化性樹脂組成物

本発明に好適に用いられる光硬化性樹脂組成物としては可視光域に透明性の高いものが挙げられる。ここでいう

6

光硬化性樹脂組成物とは少なくとも1個以上の官能基を有し、光重合開始剤に硬化エネルギー線を照射することにより発生するイオンまたはラジカルによりイオン重合、ラジカル重合を行い分子量の増加や架橋構造の形成を行うモノマーやオリゴマーなどである。ここでいう官能基とは、ビニル基、カルボキシル基、水酸基などの反応の原因となる原子団または結合様式である。

【0022】このようなモノマー、オリゴマーとしては、不飽和ポリエステル型、エンチオール型、アクリル型等があげられる、硬化速度、物性選択の幅の広さからアクリル型が好ましい。アクリル型の代表例を以下に示す。

#### 【0023】(1-1) 単官能基のもの

2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルEO付加物アクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートのカプロラクトン付加物、2-フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノールEO付加物アクリレート、ノニルフェノールEO付加物にカプロラクトン付加したアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フルフリルアルコールのカプロラクトン付加物アクリレート、アクリロイルモルホリン、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソランのカプロラクトン付加物のアクリレート、3-メチル-5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソランのカプロラクトン付加物のアクリレート等。

#### 【0024】(1-2) 多官能基のもの

ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのカプロラクトン付加物ジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、ヒドロキシビバリンアルデヒドとトリメチロールプロパンのアセタール化合物のジアクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロイロキシジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロイロキシジエトキシ)フェニル]メタン、水添ビスフェノールエチレンオキサイド付加物のジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド付加物トリアクリレート、グリセリンプロピレンオキサイド付加物トリアクリレート、ジペンタ

(5)

7

エリスリトールヘキサアクリレートペンタアクリレート混合物、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン付加物アクリレート、トリス（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレート、2-アクリロイロキシエチルホスフェート等。

#### 【0025】（2）光重合開始剤

本発明で使用される光重合開始剤は特に限定されるものではなく公知のものから選んで使用できる。代表例としては以下のものがあげられる。

#### 【0026】（2-1）カルボニル化合物

アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、ミヒラーケトン系、ベンジル系、ベンゾイン系、ベンゾインエーテル系、ベンジルジメチルケタール、ベンゾインベンゾエート系、 $\alpha$ -アシロキシムエステル等

#### （2-2）イオウ化合物

テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類等

#### （2-3）リン系化合物

2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィノキシド等

#### （3）熱可塑性樹脂組成物

可視光域に透明性の高い熱可塑性樹脂組成物、透明性の他に屈折率、分散特性、複屈折率などの光学的特性にすぐれたものが好ましい。代表例としては、ポリカーボネイト、ポリメチルメタクリレート、メチルフタレート単独重合体または共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ジエチレングリコールビスアリルカーボネイト、アクリロニトリル・スチレン共重合体、メチルメタクリレート・スチレン共重合体、ポリ（4-メチルペンテン-1）等が挙げられる。

#### 【0027】（4）着色剤

本発明のレンズは、レンズを形成する材料に染料を溶解、または顔料を分散する方法により着色し有色レンズとすることができる。本発明で用いることのできる着色剤は染料、有機顔料、無機顔料のいずれでも良く、有色フィルタで通常用いられているものが使用できる。その中でも高い濃度を与えることができ、レンズ硬化時や、使用時に退色の起きにくい材料が好ましく、例えば以下のものがあげられる。

【0028】アゾ系染料、アントラキノン系染料、インジゴイド系染料、フタロシアニン系染料、カルボニウム系染料、キノンイミン系染料、メチン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、ベンゾキノン系染料、ナフトキノン系染料、ナフタルイミド系染料、ペリノン系染料、ピリリウム系染料、チアピリリウム系染料、アズレニウム系染料、スクアリリウム塩系染料、等の染料。ジアントラキノン、ハロゲン化銅フタロシアニン、銅フタロシアニン、その他フタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料、ピラントロン系顔料等の多環キノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ピロール系顔料、ピロ

8

ロピロール系顔料、アゾ系顔料、等の有機顔料。その他着色剤としての条件に合致するものであれば使用することができる。上記の着色剤は、特に他の制約がない限り任意の組み合わせで任意比率で混合して使用することができる。

【0029】（レンズ原料液）レンズ原料液は上記のようなレンズを形成するための原料が含まれているものであれば特に限定されない。

【0030】（レンズ原料液の形態としては、モノマーと重合開始剤とからなる液体、モノマーと重合開始剤とが溶解または分散しているもの、オリゴマーと重合開始剤とからなる液体、オリゴマーと重合開始剤とが溶解または分散しているもの、モノマーおよびオリゴマーと重合開始剤とが溶解または分散しているものが挙げられる。また、有色レンズとする場合の原料液としては、上記の原料液に着色剤が溶解または分散したものが挙げられる。

【0031】（レンズ原料液付着部分）本発明のレンズの製造方法において、レンズ原料液は、支持体表面の濡れ性の違いによるパターンの中のいずれの部分に付着させてもよい。換言すれば、支持体表面の濡れ性を変化させた部分に付着させてもよく、または変化させなかった部分に付着させてもよい。具体的な一例としては、濡れ性が高い部分もしくは親水性部分に付着させる、または濡れ性が低い部分もしくは非親水性部分に付着させることができる。非親水性部分にレンズ原料液を付着させる場合は、好ましくは親水性部分を予め湿し水によって被覆して、レンズ原料液と親水性部分が直接接触しないようにして非親水性部分に付着させることができる。

【0032】（レンズ焦点距離の調整）本発明のレンズの製造方法の大きな特徴の一つは、レンズの焦点距離を調整すること、すなわち曲率を変化させることが極めて容易にできることである。

【0033】図1とともに本発明のレンズの焦点距離の調整を具体例を用いて説明する。透明支持体1上にはレンズ原料液との濡れ性が低い光触媒含有層3が形成されており、この光触媒含有層3の一部には、レンズ原料液との濡れ性が高く、レンズ原料液を付着させる部分に対応する濡れ性が変化した光触媒含有層（以下変成光触媒含有層3'ともいう）が設けられている。さらに変成光触媒含有層3'の上にはレンズ原料液2が付着している。図1（a）は、レンズ原料液2を少量付着させた例であり、レンズ原料液2が少量であっても、変成光触媒含有層3'全体に広がるため、曲率の小さい焦点距離の長いマイクロレンズを形成することができる。図1（b）は、レンズ原料液を中程度の量付着させた例であり、図1（a）と比較して曲率が上がり、焦点距離が短いマイクロレンズが形成される。図1（c）は、レンズ原料液を大量に付着させた例であり、レンズ原料液2が大量であっても、レンズ原料液が濡れ性の低い光触媒含有層3には広がらず、曲率の高い焦点距離の短いマイクロレ

(6)

9

ズが形成される。

【0034】このように、本発明のレンズの製造方法によれば、マイクロレンズの焦点距離は、1ヶ所あたりのレンズ原料液の付着量で簡単に制御できる利点がある。また、底面の大きさは、パターンの大きさで規定されるため、レンズ原料液の量が変化しても底面の大きさは変化しない長所を有する。また、レンズ原料液を最初に付着する位置が多少ずれていても、濡れ性の違いによりパターンの位置にレンズ原料液の位置が修正されるため位置精度の極めて高いマイクロレンズアレイを製造することができる点で優れている。

【0035】（コーティングによるレンズ原料液付着）本発明のレンズの製造方法においては、レンズ原料液を支持体表面にコーティングすることによって、付着させることができる。このコーティングを行うにあたっては、具体的には例えば、ディップコーティング、ロールコーティング、ビードコーティング、スピンコーティング、エアドクターコーティング、ブレードコーティング、ナイフコーティング、ロッドコーティング、グラビアコーティング、ロータリースクリーンコーティング、キスコーティング、スロットオリフィスコーティング、スプレーコーティング、キャストコーティング、押し出しコーティングなどの方法を用いることができ、これらは短時間に大量のレンズ形状物を作成する点で有利である。

【0036】また、複数色の有色レンズアレイの場合は、支持体表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記のような各方法によるコーティング方法にて着色したレンズ原料液を付着させる工程と、必要によりレンズ原料液を硬化させる工程とを、一色ずつ必要色数分だけ繰り返すことにより製造することが可能である。

【0037】（ノズル吐出によるレンズ原料液付着）本発明のレンズの製造方法においては、レンズ原料液を支持体表面にノズル吐出することによって、付着させることができる。この吐出を行うにあたっては、具体的には例えば、マイクロシリンジ、ディスペンサー、インクジェット、針先よりレンズ原料液を電界などの外部刺激により飛ばす方式、外部刺激により振動するピエゾ素子などの振動素子を用いて素子よりレンズ原料液を飛ばす方式、針先に付着させたレンズ原料液を支持体表面に付着させる方式などの方法を用いることができ、これらは、接触角が大きく高さの高いレンズ形状物を作成する点で有利である。

【0038】また、複数色の有色レンズアレイを製造する場合は、前記のような各方法による必要色数分のノズルを使用し、各ノズルからの各色のレンズを形成するための材料を含む着色したレンズ原料液を支持体表面にノズル吐出することによって付着させることができる。

【0039】また、単色のノズルを用いて複数色の有色

10

レンズアレイを製造する場合は、支持体表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記のような各方法によるノズル吐出にて着色したレンズ原料液を付着させる工程と、必要によりレンズ原料液を硬化させる工程とを、必要色数分だけ繰り返すことにより製造することも可能である。

【0040】（マイクロレンズアレイ）本発明のレンズの製造方法においては、好適にはマイクロレンズを規則的に配置させてマイクロレンズアレイを製造する。このマイクロレンズアレイの配列は、濡れ性の違いによるパターンに対応し、マイクロレンズの底面の形状も濡れ性の違いによるパターンに対応しているため、本発明の好適態様であるマイクロレンズの位置および形状の精度は高いものとなっている。また、濡れ性の高い部分にのみレンズ原料液を付着させることが可能であるため、その場合、密着性がより強固であり、より強度の高いマイクロレンズが製造できる。また、接触面は円形のみでなく、多角形の形状にデザインすることができるので、円形レンズに比べ、レンズ形状物以外の部分の面積を小さくすることが可能であり、開口率の高いマイクロレンズアレイを容易に製造できる。

【0041】また着色したレンズ原料液を付着させることにより、上記マイクロレンズと同様に位置および形状精度が高く、密着性および強度が高く、開口率の高い、有色マイクロレンズアレイを容易に製造することができる。

【0042】図2に、このような本発明の好適態様であるマイクロレンズアレイの断面図を示す。支持体1上に光触媒含有層3および濡れ性が変化した変成光触媒含有層3'が形成され、さらに変成されてない光触媒含有層3上にレンズ2が形成されている。

【0043】図3に、このような発明の好適態様である有色マイクロレンズアレイの断面図を示す。支持体1上に光触媒含有層3および濡れ性が変化した変性光触媒含有層3'が形成され、さらに変性されていない光触媒含有層3上に有色の第1色レンズ15、第2色レンズ16、第3色レンズ17が形成されている。

#### 【0044】支持体

支持体を構成する材料は、それ自体または層を形成して表面に濡れ性の違いによるパターンを形成することができ、かつ、マイクロレンズを形成できるものであれば特に限定されない。支持体に透明材料を用い光透過性の支持体とすると、後の工程でレンズを支持体からとりはずす必要がなく、マイクロレンズアレイの製造に大いに有効である。このような支持体の材料としては、一般にマイクロレンズアレイの製造に用いられているものであれば、限定されず、無機材料、有機材料のいずれであってもよく、例えば好ましくは、ソーダガラス、石英ガラス、光学ガラス、(HOYA(株)製BSC7など)、電子工学用ガラス(無アルカリガラスなど)および透光

(7)

11

性セラミックス、ポリカーボネート、メチルメタクリレート単重合体または共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレンなどのプラスチックフィルム、プラスチックシートなどを挙げることができる。

【0045】支持体の形状、厚みは、用途に応じて変化させることができ、通常用いられている形態であることができる。

#### 【0046】光触媒含有層

(濡れ性変化の原理) 本発明の好適態様においては、光の照射によって近傍の物質（バインダーなど）に化学変化を起こすことが可能な光触媒を用いて、光照射を受けた部分に濡れ性の違いによるパターンを形成することができる。本発明の好適態様の光触媒による作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって光触媒に生成したキャリアが、バインダーなどの化学構造を直接変化させ、あるいは酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によってバインダーなどの化学構造を変化させることにより、支持体表面の濡れ性が変化すると考えられる。

【0047】本発明の好適態様では、光触媒により、バインダーの一部である有機基や添加剤の酸化、分解などの作用を用いて、光照射部の濡れ性を変化させて親水性化し、非照射部分との濡れ性に大きな差を生じさせ、パターン情報を記録する。

【0048】(光触媒材料) 本発明に好適に用いられる光触媒材料としては、例えば光半導体として知られている酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化すず ( $\text{SnO}_2$ )・チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ )・酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ )、酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) のような金属酸化物を挙げることができるが、特に酸化チタンが好ましい。酸化チタンは、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定であり、毒性もなく、入手も容易である点で有利である。

【0049】光触媒としての酸化チタンにおいては、アナターゼ型とルチル型のいずれも使用することができるが、アナターゼ型酸化チタンが好ましい。具体的には例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（石原産業（株）、STS-02、平均結晶子径7nm）、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（日産化学、TA-15、平均結晶子径12nm）を挙げることができる。

【0050】光触媒の粒径は、粒径が小さいものの方が光触媒反応が効率的に生起し、光触媒含有層の表面の粗さが小さくなるので好ましい。平均粒径が50nm以下のものが好ましく、より好ましくは20nm以下のものが好ましい。光触媒含有層の平均粗さが、10nmより大きいと水、溶剤あるいはインキに対する濡れ性が表面の凹凸によって小さくなってしまい、濡れ性の発現が不十分なものとなりやすい。

【0051】光触媒含有層中の光触媒の量は、5重量%

12

～60重量%であることが好ましく、20重量%～40重量%であることがより好ましい。

【0052】(バインダー成分) 本発明の好適態様において光触媒含有層に用いられるバインダーは、好ましくは主骨格が前記光触媒の光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものであり、例えば、

(1) ゾルゲル反応等によりクロロまたはアルコキシシラン等を加水分解、重縮合して大きな強度を発揮するオルガノポリシロキサン、あるいは(2)撥水性や撥油性に優れた反応性シリコーンを架橋したオルガノポリシロキサン等を挙げることができる。

【0053】前記(1)の場合、一般式  $\text{Y}_n\text{SiX}$  4-n ( $n=1\sim3$ ) で表される珪素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解化合物が主体であることができる。前記一般式では、Yは例えばアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基またはエポキシ基であることができ、Xは例えばハロゲン、メトキシル基、エトキシル基、またはアセチル基であることができる。

【0054】具体的には、メチルトリクロルシラン、メチルトリブロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリt-ブトキシシラン；エチルトリクロルシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリt-ブトキシシラン；n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリブロムシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリt-ブトキシシラン；n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリブロムシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリt-ブトキシシラン；n-デシルトリクロルシラン、n-デシルトリブロムシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリt-ブトキシシラン；n-オクタデシルトリクロルシラン、n-オクタデシルトリブロムシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリt-ブトキシシラン；フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリt-ブトキシシラン；テトラクロルシラン、テトラブロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン；ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエト

(8)

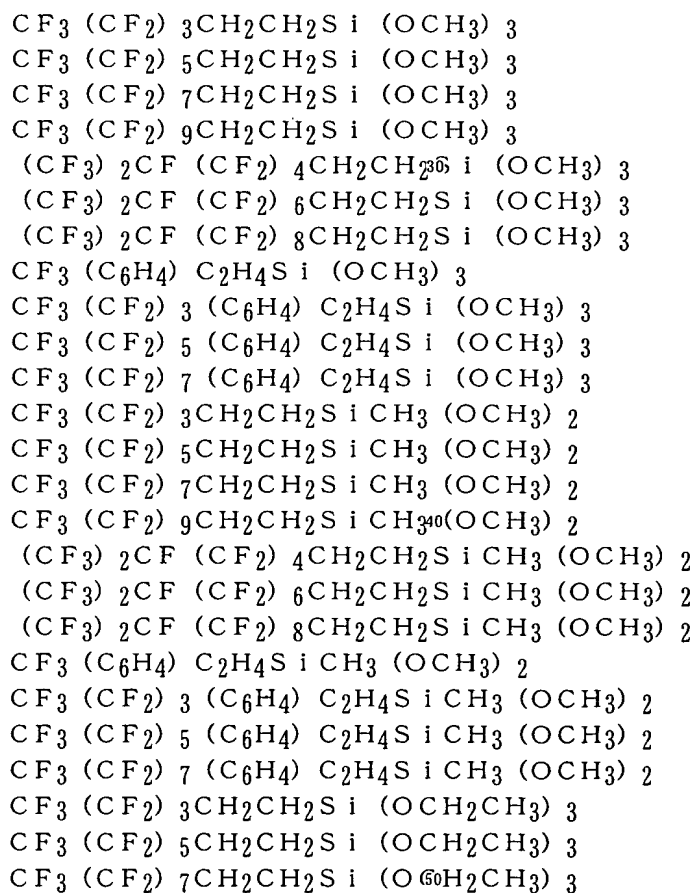
13

キシシラン；ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジ  
 ブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニ  
 ルジエトキシシラン；フェニルメチルジクロルシラン、  
 フェニルメチルジブロムシラン、フェニルメチルジメト  
 キシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン；トリク  
 ロルヒドロシラン、トリブロムヒドロシラン、トリメト  
 キシヒドロシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリイ  
 ソプロボキシヒドロシラン、トリ $\alpha$ -ブトキシヒドロシ  
 ラン；ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラ  
 ン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシ  
 ラン、ビニルトリイソプロボキシシラン、ビニルトリ $\alpha$ -  
 ブトキシシラン；トリフルオロプロピルトリクロルシ  
 ラン、トリフルオロプロピルトリブロムシラン、トリフ  
 ルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロ  
 ピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイ  
 ソプロボキシシラン、トリフルオロプロピルトリ $\alpha$ -ブ  
 トキシシラン； $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメト  
 キシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキ  
 シシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラ  
 ン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -  
 グリシドキシプロピルトリイソプロボキシシラン、 $\gamma$ -  
 グリシドキシプロピルトリ $\alpha$ -ブトキシシラン； $\gamma$ -  
 メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -  
 メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、  
 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -\*

14

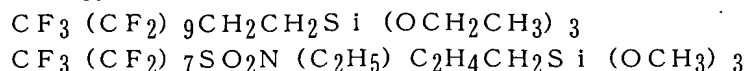
\*-メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -  
 メタアクリロキシプロピルトリイソプロボキシシラン、  
 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリ $\alpha$ -ブトキシシラ  
 ン； $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -  
 アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプ  
 ロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエ  
 トキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリイソプロボキシ  
 シラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリ $\alpha$ -ブトキシシラン；  
 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -  
 メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メル  
 カプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプ  
 ロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルト  
 リイソプロボキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリ  
 $\alpha$ -ブトキシシラン； $\beta$ -（3，4-エポキシシクロヘ  
 キシル）エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -（3，4-エ  
 ポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン；お  
 よび、それらの部分加水分解物；およびそれらの混合物  
 を挙げることができる。

【0055】また、バインダーとして、特に好ましくは  
 フルオロアルキル基を含有するポリシロキサンを用いる  
 ことができ、具体的には、下記のフルオロアルコキシシ  
 ランの1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水  
 分解縮合物が挙げられ、また、一般にフッ素系シランカ  
 ップリング剤として知られているものを使用してもよ  
 い。



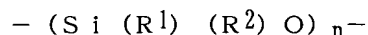
(9)

15



上記のようなフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンをバインダーとして用いることにより、光触媒含有層の非光照射部の撥水性が大きく向上し、レンズ組成物やブラックマトリックス用塗料などの付着を妨げる機能が向上する。

【0056】前記(2)の反応性シリコンとしては、下記一般式で表される骨格を持つ化合物を挙げることができる。



ただし、 $n$ は2以上の整数、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ炭素数1～10の置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アリアルあるいはシアノアルキル基であることができる。好ましくは全体の40モル%以下がビニル、フェニル、ハロゲン化フェニルであることができる。また、 $\text{R}^1$ および/または $\text{R}^2$ がメチル基であるものが表面エネルギーが最も小さくなるので好ましく、好ましくはメチル基が60モル%以上であり、鎖末端または側鎖には、分子鎖中に少なくとも1個以上の水酸基などの反応性基を有する。

【0057】また、前記のオルガノポリシロキサンとともにジメチルポリシロキサンのような架橋反応を起こさない安定なオルガノシリコン化合物をバインダーに混合してもよい。

【0058】(光触媒含有層に用いるその他の成分)本発明に好適に用いられる光触媒含有層には、未露光部の濡れ性を低下させるため界面活性剤を含有させることができる。この界面活性剤は光触媒により分解除去されるものであれば限定されないが、具体的には、好ましくは例えば日本サーファクタント工業製：NIKKOL BL、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系の界面活性剤、デュボン社製：ZONYL FSN、FSO、旭硝子製：サーフロンS-141、145、大日本インキ製：メガファックF-141、144、ネオス製：フタージェントF-200、F251、ダイキン工業製：ユニダインDS-401、402、スリーエム製：フロラードFC-170、176等のフッ素系あるいはシリコン系の非イオン界面活性剤を挙げることができる。また、カチオン系、アニオン系、両性界面活性剤を用いることもできる。

【0059】また、本発明に好適に用いられる光触媒含有層には、他の成分、例えば、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ナイロン、ポリエステル、ポリ

16

ブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリロニトリル、エピクロロヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソブレン等のオリゴマー、ポリマーを含むことができる。

【0060】(光触媒含有層の形成方法)光触媒含有層の形成方法は特に限定されないが、例えば光触媒を含んだ塗布液を、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコートなどの方法により基材に塗布して形成することができる。また結合剤として紫外線硬化型の成分を含有している場合には、紫外線を照射して硬化処理を行うことにより、基材上に光触媒を含有した組成物の層を形成することができる。

【0061】光触媒等を含む塗布液を用いる場合に、塗布液に使用することができる溶剤としては、特に限定されないが、例えばエタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤を挙げることができる。

【0062】(光触媒を作用させる照射光線)光触媒を作用させるための照射光線は、光触媒を励起することができれば限定されない。このようなものとしては紫外線、可視光線、赤外線その他、これらの光線よりもさらに短波長または長波長の電磁波、放射線であることができる。

【0063】例えば光触媒として、アナターゼ型チタニアを用いる場合は、励起波長が380nm以下にあるので、光触媒の励起は紫外線により行うことができる。このような紫外線を発するものとしては水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマレーザ一、その他の紫外線光源を使用することができ、照度、照射量等を変えることにより、膜表面の濡れ性を変化させることができる。

【0064】図4は本発明の好適態様であるこのような光触媒を用いたマイクロレンズの製造方法の一例を示す説明図である。図4(a)に示されるように、支持体1上に光触媒含有層3を形成し、その上からフォトマスク4を介して照射光線5を照射し、変成光触媒含有層3'を形成する。次いで、図4(b)に示されるように、吐出ノズル6からレンズ原料液を吐出し、変成光触媒含有層3'に付着させることで、レンズ2を形成することができる。

#### 【0065】遮光層

本発明のレンズに好適に用いられる遮光層はレンズの位置および形状に対応して形成されたものであり、レンズ周囲の不要な光線がレンズに入射しないように設けられるものである。遮光層は、より好ましくはマイクロレンズアレイに設けられる。

【0066】本発明の好適態様においては、遮光層の形成方法は限定されないが、好ましくはこの遮光層の形成もレンズの形成と同様に濡れ性の違いを用いて形成す



(10)

17

る。具体的には、透明支持体のレンズを形成しない側である裏面に、レンズパターンに対応した遮光層パターンを形成するための濡れ性の違いによるパターンを形成し、支持体の遮光層パターンの特定の濡れ性を有する部位に遮光層を形成するための材料を含む液体を付着させ、遮光層を形成するための材料を含む液体を硬化させることにより遮光層を有するレンズを製造する。

【0067】遮光層を形成する材料としては一般的なものであれば特に限定されないが、例えばカーボンブラックを含有するアクリル系熱可塑性樹脂よりなる塗材を用いて形成される遮光性樹脂薄膜などが挙げられる。

【0068】図5は、このような本発明の好適態様である、遮光層を有するマイクロレンズアレイの一例を示す断面図である。図5においては、支持体1の上に光触媒含有層3が設けられており、その変成光触媒含有層3'でない部分にレンズ2が形成され、さらに支持体1のレンズ2が形成されていない面(裏面)にも光触媒含有層3が形成され、その変成光触媒含有層3'上に遮光層7が設けられている。

【0069】図6はこのような遮光層を有するマイクロレンズアレイの遮光層が設けられた面から見た平面図である。遮光層7の開口部がレンズ2の中央に対応して設けられていることが分かる。

#### 【0070】撮像装置への利用

本発明の好適態様であるマイクロレンズアレイは、撮像装置の光感度を高めるために、例えばCCDといった撮像素子に隣接または密着する部品として好適に用いることができる。この場合、好ましくは迷光によるコントラスト低下等といった特性への悪影響を避ける等の理由により、遮光層を設けることが好ましい。また光の透過性を高めるため、あるいは光の干渉による光触媒含有層の発色を防止するため等の理由により、光触媒含有層を薄くすることが好ましく、好適には厚み1 $\mu$ m以下、より好ましくは0.2 $\mu$ m以下とする。

【0071】図7はこのような遮光層を有するマイクロレンズアレイを用いてなる撮像装置の一例を示す断面図である。有色フィルタ9及び光電変換素子10からなる撮像素子部18上に遮光層7を有するマイクロレンズアレイが設けられている。入射光8はマイクロレンズアレイを介して撮像素子部18に入射する。

【0072】また、本発明の好適態様である有色マイクロレンズアレイは、撮像素子の構成素子である有色フィルタと、マイクロレンズアレイが有する機能を合わせ持つことができ、有色フィルタを使用しない簡素な構成でマイクロレンズアレイの機能を有する撮像素子を実現できる。この場合、好ましくは迷光によるコントラスト低下や彩度の低下等といった特性への悪影響を避けるため等の理由により、遮光層を設けることが好ましい。また光の透過性を高めるため、あるいは光の干渉による光触媒含有層の発色を防止するため等の理由により、光触媒

18

含有層を薄くすることが好ましく、好適には厚み1 $\mu$ m以下、より好ましくは0.2 $\mu$ m以下とする。

【0073】図8はこのような遮光層7を有する有色のマイクロレンズアレイを用いてなる撮像装置の一例を示す断面図である。光電変換素子上に、遮光層を有する有色マイクロレンズが設けられている。入射光8は、有色マイクロレンズアレイを介して光電変換素子10に入射する。

#### 【0074】ディスプレイへの利用

本発明の好適態様であるマイクロレンズアレイは、目視者方向への輝度を高めるために、例えば液晶ディスプレイなどのディスプレイに隣接または密着する部品として好適に用いることができる。この場合、好ましくは室内照明や太陽光など周囲の外光の影響を抑え表示画質を向上させるために遮光層を設けることが好ましい。また、光の透過性を高めるため、光の干渉による光触媒含有層の発色を防止するため等の理由により光触媒含有層を薄くすることが好ましく、好適には厚み1 $\mu$ m以下、より好ましくは0.2 $\mu$ m以下とする。

【0075】図9はこのような遮光層7を有するマイクロレンズアレイを用いてなる液晶ディスプレイの一例を示す断面図である。液晶ディスプレイ上に遮光層を有するマイクロレンズが設けられている。液晶ディスプレイ部より発せられた光はマイクロレンズアレイを介して外部に発光11として発せられる。

【0076】また、本発明の好適態様である有色マイクロレンズアレイは、ディスプレイの構成素子である有色フィルタと、マイクロレンズアレイが有する機能を合わせ持つことができ、有色フィルタを使用しない簡素な構成でマイクロレンズアレイの機能を有するディスプレイを実現できる。

【0077】この場合、好ましくは室内照明や太陽光など周囲の外光の悪影響を抑え表示画質を向上させるために遮光層を設けることが好ましい。また、光の透過性を高めるため、光の干渉による光触媒含有層の発色を防止するため等の理由により光触媒含有層を薄くすることが好ましく、好適には厚み1 $\mu$ m以下、より好ましくは0.2 $\mu$ m以下とする。

【0078】図10はこのような遮光層を有する有色マイクロレンズアレイを用いてなる液晶ディスプレイの一例を示す断面図である。光源、液晶素子、遮光層を有する有色マイクロレンズで構成され、光源より液晶素子を通して発せられた光は有色マイクロレンズアレイを介して外部に発光11として発せられる。

#### 【0079】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0080】実施例1

(光触媒含有膜) (水なし用)

イソプロピルアルコール3g、オルガノシラン(東芝シ

(11)

19

リコーンTSL8113) 0.4 g、フルオロアルコキシシランMF-160E (トケムプロダクツ) 0.3 g、光触媒無機コーティング剤ST-K01 (石原産業) 2 gを混合した。この溶液をスピンコーティング法により、石英ガラス透明支持体上に塗布した。これを150℃の温度で10分間乾燥することにより、加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノポリシロキサン中に強固に固定された膜厚0.2 μmの透明な層を得ることができた。この光触媒含有層上に水銀ランプにより70 mW/cm<sup>2</sup>の照度で50秒間、マスクを介してパターン露光した。水に対する接触角を接触角測定器 (協和界面科学 (株) CA-Z型) により測定した。結果は、未露光部の水の接触角は142°、露光部の水の接触角は、10°以下であった。露光部、未露光部で濡れ性が異なるパターンが形成された。

## 【0081】実施例2

(マイクロレンズ) (水なし) (コーティング)

石英ガラス透明支持体上に、実施例1記載の光触媒含有層をスピンコーティング法にて形成した。これに開口部直径50 μmの円形パターンが2 μm間隔で複数個並んだ、ネガ型フォトマスクを介して、水銀ランプにより70 mW/cm<sup>2</sup>の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明支持体を得た。水溶性UV硬化樹脂 (エステルアクリレート樹脂: 荒川化学工業製AQ-9) 1000 g、硬化開始剤 (チバスペシャリティケミカルズ製イルガキュア1173) 50 g、蒸留水 (純正化学製) 125 gを混合し、3分間攪拌した。得られた混合液をビードコーティング法 (スライドコーティング法) にて、上記の濡れ性の異なる円形パターンが施された透明支持体上に、膜厚12 μmにて塗布したところ、露光部分 (円形パターン部分) のみに混合液が付着した。これを水銀ランプにより70 mW/cm<sup>2</sup>の照度で5秒間露光することにより直径50 μm、焦点距離1 mmのマイクロレンズアレイを得ることができた。

## 【0082】実施例3

(マイクロレンズ) (水なし) (吐出)

石英ガラス透明支持体上に、実施例1記載の光触媒含有層をスピンコーティング法にて形成した。これに開口部直径200 μmの円形パターンが100 μm間隔で複数個並んだ、ネガ型フォトマスクを介して、水銀ランプにより70 mW/cm<sup>2</sup>の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明支持体を得た。

【0083】水溶性UV硬化樹脂 (エステルアクリレート樹脂: 荒川化学工業製AQ-11) 1000 g、硬化開始剤 (チバスペシャリティケミカルズ製イルガキュア184) 50 g、蒸留水 (純正化学製) 25 gを混合し、3分間攪拌した。得られた混合液を液体精密定量吐出装置 (EFD社製ディスペンサー1500XL-1

20

5) にて、上記の濡れ性の異なる円形パターンが施された透明支持体上の円形パターン部分の中心に0.0001 ml吐出した。このとき吐出液は円形パターン部のみに広がりそれ以外の部分に広がることはなかった。これを水銀ランプにより70 mW/cm<sup>2</sup>の照度で10秒間露光することにより直径200 μm、焦点距離500 μmのマイクロレンズアレイを得ることができた。

## 【0084】実施例4

(光触媒含有膜) (水あり用)

10 イソプロピルアルコール3 g、オルガノシラン (東芝シリコーン製TSL8113) 4.2 g、酸化チタン粉末 (石原産業製ST-01平均粒径7 nm) 0.2 gを混合した。得られた分散液を20分間、100℃に保ちながら攪拌した。この溶液をスピンコーティング法により、石英ガラス透明支持体上に塗布した。これを150℃の温度で10分間乾燥させることにより加水分解、重縮合反応を進行させ、膜厚0.2 μmの膜形成を行った。次いで、高圧水銀灯により70 mW/cm<sup>2</sup>の照度で50秒間紫外線照射を行い、水およびn-オクタンに対する接触角を接触角測定器 (協和界面化学製CA-Z型) により測定した。結果は、照射前は、水72°、n-オクタン5°以下であり、照射後は水0°、n-オクタン5°以下であった。

## 【0085】実施例5

(マイクロレンズ) (水あり) (吐出)

30 石英ガラス透明支持体上に、実施例4記載の光触媒含有層をスピンコーティング法にて形成した。これに開口部200 μm×200 μmの正方形パターンが100 μm間隔で複数個並んだポジ型フォトマスクを介して、水銀ランプにより70 mW/cm<sup>2</sup>の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の異なる正方形パターンが施された透明支持体を得た。日研化学研究所製クリーンエッチ液10 g、蒸留水 (純正化学製) 190 gを混合した溶液 (湿し水) を、上記の濡れ性の異なる正方形パターンが施された透明支持体上に、スピンコーティング法にて塗布したところ、露光部分 (正方形パターン以外の部分) にのみ混合液は塗布された。

40 【0086】UV硬化樹脂 (アクリル系樹脂: 荒川化学工業製ビームセット267) 1000 g、硬化開始剤 (チバスペシャリティケミカルズ製イルガキュア184) 50 gを混合し、3分間攪拌した。得られた混合液を液体精密定量吐出装置 (EFD社製ディスペンサー1500XL-15) にて、上記のクリーンエッチ液を塗布した透明支持体上の液が塗布されていない正方形パターン部分の中心に0.0001 ml吐出した。このとき吐出液は正方形パターン部のみに広がり、それ以外の部分に広がることはなかった。これを水銀ランプにより70 mW/cm<sup>2</sup>の照度で10秒間露光することにより200 μm×200 μmの正方形底面を有する、焦点距離500 μmのマイクロレンズアレイを得ることができ

50

(12)

21

た。

## 【0087】実施例6

(有色マイクロレンズ) (水なし) (吐出)

石英ガラス透明支持体上に実施例1記載の光触媒含有量をスピンコーティング法にて形成した。これに開口部直径200 $\mu$ mの円形パターンが100 $\mu$ m間隔で複数個並んだネガ型フォトマスクを介して水銀ランプにより70mW/cm<sup>2</sup>の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明支持体を得た。

【0088】水溶性UV硬化樹脂(エステルアクリレート樹脂: 荒川化学工業製AQ-11) 10g、硬化開始剤(チバスベシャルティーケミカル製イルガキュア184) 0.5g、蒸留水1.25g、赤色染料(東京化成製ローズベンガル) 0.5gを混合し、3分間攪拌し、赤色用レンズ原料液を得た。

【0089】水溶性UV硬化樹脂(エステルアクリレート樹脂: 荒川化学工業製AQ-11) 10g、硬化開始剤(チバスベシャルティーケミカル製イルガキュア184) 0.5g、蒸留水1.25g、緑色染料(東京化成製ブリリアントグリーン) 0.5gを混合し、3分間攪拌し、緑色用レンズ原料液を得た。

【0090】水溶性UV硬化樹脂(エステルアクリレート樹脂: 荒川化学工業製AQ-11) 10g、硬化開始剤(チバスベシャルティーケミカル製イルガキュア184) 0.5g、蒸留水1.25g、青色染料(東京化成製ヴィクトリアブルー) 0.5gを混合し、3分間攪拌し、青色用レンズ原料液を得た。

【0091】得られたレンズ原料液を液体精密吐出装置(EED製ディスペンサー1500XL-15)にて、上記の濡れ性の異なる円形パターンが施された透明支持体上の赤、緑、青に指定した円形パターン部分の中心に0.0001ml吐出した。この時、吐出液は円形パターン部のみに広がり、それ以外の部分に広がることはなかった。これを水銀ランプにより70mW/cm<sup>2</sup>の照度で10秒間露光することにより直径200 $\mu$ m、焦点距離500 $\mu$ mの有色マイクロレンズアレイを得た。

## 【0092】実施例7

(有色マイクロレンズ) (水なし) (コーティング)

石英ガラス透明支持体上に実施例1記載の光触媒含有量をスピンコーティング法にて形成した。これに開口部直径200 $\mu$ mの円形パターンが縦方向に100 $\mu$ m間隔、横方向に700 $\mu$ m間隔で複数個並んだネガ型フォトマスクを介して水銀ランプにより70mW/cm<sup>2</sup>の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明支持体を得た。

【0093】水溶性UV硬化樹脂(エステルアクリレート樹脂: 荒川化学工業製AQ-9) 10g、硬化開始剤(チバスベシャルティーケミカル製イルガキュア1173) 0.5g、蒸留水1.25g、赤色染料(東京化成製ローズベンガル) 0.5gを混合し、3分間攪拌し、

22

赤色用レンズ原料液を得た。

【0094】水溶性UV硬化樹脂(エステルアクリレート樹脂: 荒川化学工業製AQ-9) 10g、硬化開始剤(チバスベシャルティーケミカル製イルガキュア1173) 0.5g、蒸留水1.25g、緑色染料(東京化成製ブリリアントグリーン) 0.5gを混合し、3分間攪拌し、緑色用レンズ原料液を得た。

【0095】水溶性UV硬化樹脂(エステルアクリレート樹脂: 荒川化学工業製AQ-9) 10g、硬化開始剤(チバスベシャルティーケミカル製イルガキュア1173) 0.5g、蒸留水1.25g、青色染料(東京化成製ヴィクトリアブルー) 0.5gを混合し、3分間攪拌し、青色用レンズ原料液を得た。

【0096】得られた赤色レンズ原料液をディップコーティング法にて、上記の濡れ性の異なる円形パターンが施された透明支持体上に12 $\mu$ mにて塗布したところ、露光部分(円形パターン部分)のみに混合液が付着した。これを水銀ランプにより70mW/cm<sup>2</sup>の照度で10秒間露光することにより硬化した。

【0097】この赤色レンズを形成した支持体上に上記と同様にして光触媒含有層を形成し、赤色レンズの縦方向の列から100 $\mu$ mの間隔をおいて上記と同様の条件で濡れ性の高い円形パターンを形成した。緑色レンズ原料液を用い、赤色と同様の操作を行なうことで緑色レンズを形成した。

【0098】青色レンズ原料液を用いて同様の操作を行ない、赤と緑のレンズ縦の列の間に100 $\mu$ mの間隔をおいて青色レンズを形成し、直径200 $\mu$ m、焦点距離1mmの有色マイクロレンズアレイを得た。

## 【0099】実施例8

(遮光層) (水なし) (コーティング)

直径100 $\mu$ mであって、10 $\mu$ m間隔に並んだマイクロレンズアレイの支持体である石英ガラスの裏面に、実施例1記載の光触媒含有層を形成した。次いで、開口部直径10 $\mu$ mであって、100 $\mu$ mの間隔で並んだフォトマスクとレンズとの位置合わせを行った後、水銀ランプによりパターン露光を行った。

【0100】次いで、カーボンブラック(三菱化学#950) 4g、ポリビニルアルコール(日本合成化学ゴセノールAH-26) 0.7g、イオン交換水95.3gを90℃に加熱し混合溶解し、これを、12000rpmで遠心分離し1 $\mu$ mのガラスフィルターでろ過することにより遮光層組成物を調製した。この遮光層組成物を、ブレードコーターにより露光済み光触媒含有膜上に全面塗布すると、未露光部はハジキ、露光部のみに選択的に付着した。次いで、150℃で30分間加熱して、遮光層を形成した。

## 【0101】実施例9

(遮光層) (水なし) (吐出)

直径700 $\mu$ mであって10 $\mu$ m間隔に並んだマイクロ

(13)

23

レンズアレイの支持体である石英ガラスの裏面に、実施例1記載の光触媒含有層を形成した。次いで、開口部直径 $10\mu\text{m}$ であって $700\mu\text{m}$ の間隔で並んだフォトマスクを介して、レンズとの位置合わせ後、水銀ランプによりパターン露光を行った。

【0102】次いで、ディスペンサー（EFD社製）により露光部へ実施例8記載の遮光層組成物を吐出することにより、遮光層組成物を露光部にのみ付着させた。次いで、 $150^\circ\text{C}$ で30分間加熱して、遮光層を形成した。

#### 【0103】実施例10

（遮光層）（水有り）（コーティング）

直径 $100\mu\text{m}$ であって $10\mu\text{m}$ 間隔に並んだマイクロレンズアレイの支持体である石英ガラスの裏面に、実施例4記載の光触媒含有層を形成した。次いで、遮光部直径 $10\mu\text{m}$ であって $100\mu\text{m}$ の間隔で並んだフォトマスクを介して、レンズとの位置合わせ後、水銀ランプによりパターン露光を行った。

【0104】次いで、湿し水（日研化学（株）製クリーンエッチ液20倍水希釈）をブレードコーターにより全面塗布すると露光部のみ選択的に濡れた。

【0105】次いで、印刷インキ（ザ・インクテック（株）製エイクロス黒）を用いロールコーターにより30rpmの速度で全面塗布すると未露光部のみ選択的に付着した。これを $100^\circ\text{C}$ 、3分間加熱することにより湿し水を除去し遮光層を形成した。

#### 【0106】実施例11

（遮光層）（水有り）（吐出）

直径 $700\mu\text{m}$ であって $10\mu\text{m}$ 間隔に並んだマイクロレンズアレイの支持体である石英ガラスの裏面に、実施例4記載の光触媒含有層を形成した。次いで、遮光部の直径 $10\mu\text{m}$ であって $700\mu\text{m}$ の間隔で並んだフォトマスクを介して、レンズとの位置合わせ後、水銀ランプによりパターン露光を行った。

【0107】次いで、湿し水（日研化学（株）製クリーンエッチ液20倍水希釈）をブレードコーターにより全面塗布すると露光部にのみ選択的に濡れた。

【0108】次いで、印刷インキ（ザ・インクテック（株）製エイクロス黒）をノルマルヘキサデカンによって3倍に希釈した溶液をディスペンサー（EFD社製）\* 40

24

\*により未露光部へ吐出することにより、印刷インキを未露光部にのみ付着させた。次いで、 $100^\circ\text{C}$ で30分間加熱し湿し水を除去し、遮光層を形成した。

#### 【0109】実施例12

（マイクロレンズ）（吐出）（吐出量による焦点距離の変化：比較例）

石英ガラス透明支持体上に実施例1記載の光触媒含有層をスピンコーティング法にて形成した。これに開口部直径9mmの円形パターンをもつマスクを介して水銀ランプにより $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明支持体を得た。

【0110】水溶性UV硬化樹脂（エステルアクリレート樹脂：荒川化学工業製AQ-7） $1000\text{g}$ 、硬化開始剤（チバスペシャリティケミカルズ製イルガキュア184） $50\text{g}$ 、蒸留水（純正化学製） $25\text{g}$ を混合し、3分間攪拌した。得られた混合液をマイクロシリンジにて、上記の濡れ性の異なる円形パターンが施された透明支持体上の円形パターン部分の中心に $15\sim 55\mu\text{L}$ 吐出した。このとき吐出液は円形パターン部のみに広がりそれ以外の部分に広がることは無く、また滴下量が多いほど支持体との接触角が大きくなった。これを水銀ランプにより $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の照度で10秒間露光することにより、直径9mm、焦点距離 $27\sim 90\text{mm}$ のレンズを、樹脂混合液の吐出量を制御することにより設計、作成することができた。

【0111】一方、比較のために上記樹脂混合液を、光触媒含有層を持たない石英ガラス（濡れ性のパターンを有していない支持体）透明支持体上に $15\sim 55\mu\text{L}$ 吐出した。このとき吐出液は吐出量が多くなるほど濡れ広がり、その形状も安定せず様々な形となった。支持体との接触角も吐出量に従って変化することは無かった。これを水銀ランプにより $70\text{mW}/\text{cm}^2$ の照度で10秒間露光したが、得られたレンズ形状物は形状、直径、焦点距離が制御されたものではなかった。上記の例における、樹脂溶液（レンズ原料液）滴下量と支持体との接触角、生成されたレンズ形状物の直径および焦点距離の関係を下表に示す。

#### 【0112】

濡れ性のパターンが形成された支持体			
樹脂混合液滴下量 ( $\mu\text{L}$ )	支持体との接触角 ( $^\circ$ )	生成レンズ半径 (mm)	生成レンズ焦点距離 (mm)
15.0	12.4	9.0	90.4
20.0	16.3	9.0	52.0
30.0	19.5	9.0	46.3
40.0	22.6	9.0	40.3
50.0	33.4	9.0	31.2
55.0	38.4	9.0	27.8

濡れ性のパターンが形成されていない支持体

樹脂混合液滴下量 ( $\mu\text{L}$ )	支持体との接触角 ( $^{\circ}$ )	生成レンズ半径 (mm)	生成レンズ焦点距離 (mm)
15.0	18.9	8.0	70.0
20.0	22.6	7.0	68.3
30.0	18.4	9.0	70.5
40.0	24.1	10.0	66.5
50.0	22.6	11.0	68.0
55.0	22.6	12.0	68.0

## 【0113】

【発明の効果】本発明によって、簡単な工程によりレンズを製造する方法であって、特に、マイクロレンズおよびマイクロレンズアレイの製造にあたり、位置精度および形状の精度が高く、微細レンズの製造ができ、焦点距離の制御も容易なレンズの製造方法を提供できる。また、レンズ遮光層の簡単な形成方法が提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のレンズの製造方法において、焦点距離を調節する方法の説明図である。

【図2】本発明の好適態様であるマイクロレンズアレイの一例を示す断面図である。

【図3】本発明の好適態様である、有色マイクロレンズアレイの一例を示す断面図である。

【図4】本発明の好適態様である光触媒を用いたマイクロレンズの製造方法の説明図である。

【図5】本発明の好適態様である、遮光層を有するマイクロレンズアレイの一例を示す断面図である。

【図6】本発明の好適態様である、遮光層を有するマイクロレンズアレイの一例を示すものであって、遮光層が設けられた面から見た平面図である。

【図7】本発明の好適態様である、遮光層を有するマイクロレンズアレイを用いてなる撮像素子の一例を示す断面図である。

【図8】本発明の好適態様である、遮光層を有する有色マイクロレンズアレイを用いて構成される撮像素子の一例を示す断面図である。

【図9】本発明の好適態様である、遮光層を有するマイ

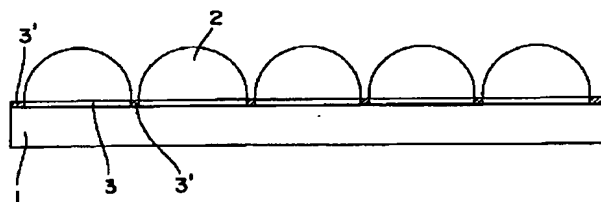
クロレンズアレイを用いてなるディスプレイの一例を示す断面図である。

【図10】本発明の好適態様である、遮光層を有する有色マイクロレンズアレイを用いて構成される液晶ディスプレイの一例を示す断面図である。

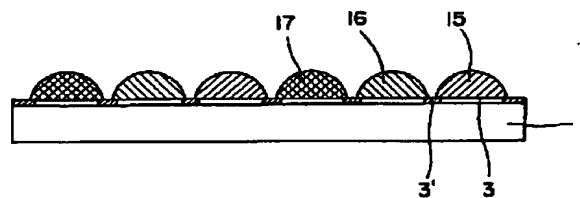
## 【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 レンズ
- 3 光触媒含有層
- 3' 変成光触媒含有層
- 4 フォトマスク
- 5 照射光線
- 6 吐出ノズル
- 7 遮光層
- 8 入射光
- 9 有色フィルタ
- 10 光電変換素子
- 11 発光
- 12 空隙
- 13 液晶素子
- 14 光源
- 15 第1色レンズ
- 16 第2色レンズ
- 17 第3色レンズ
- 18 撮像素子部
- 19 液晶ディスプレイ部
- 20 遮光層つきマイクロレンズアレイ部
- 21 遮光層つき有色マイクロレンズアレイ部

【図2】

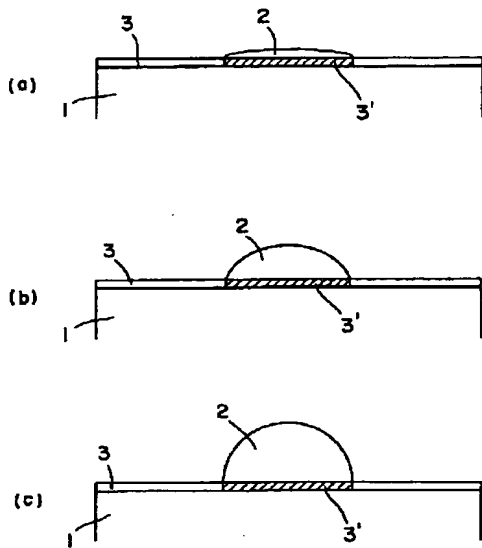


【図3】

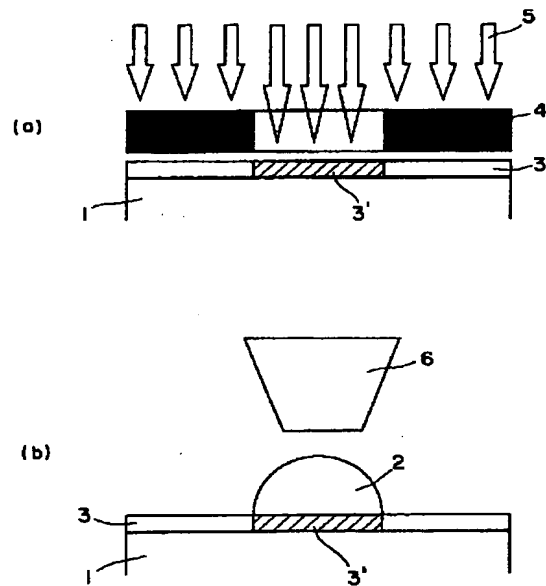


(15)

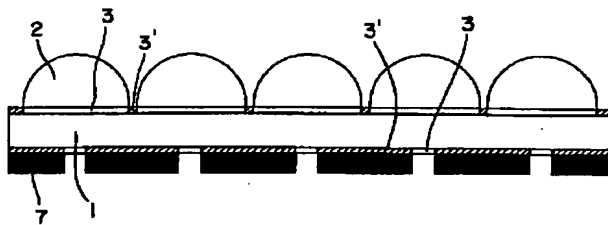
【図1】



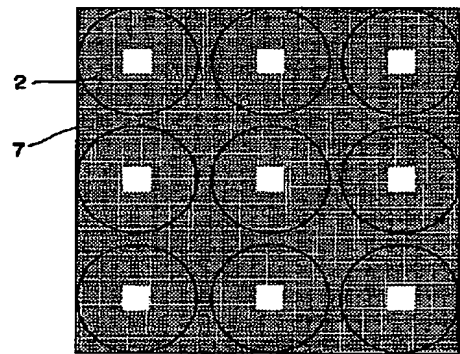
【図4】



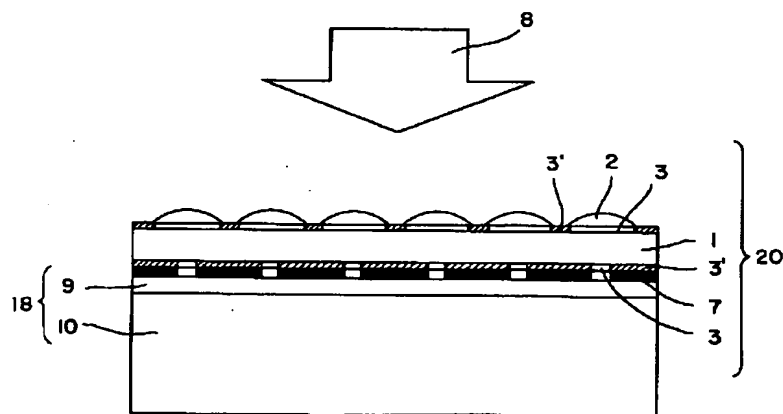
【図5】



【図6】

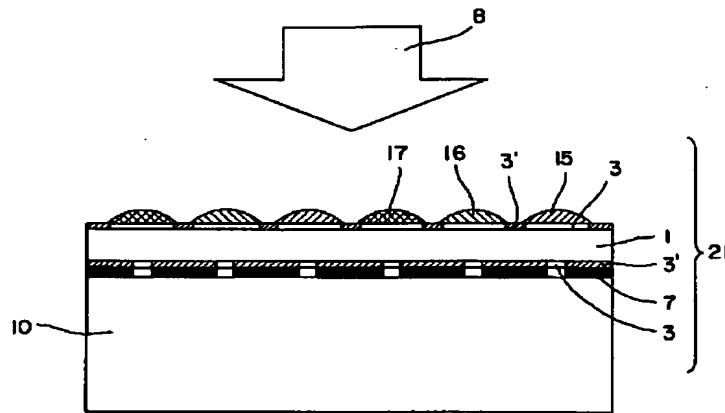


【図7】

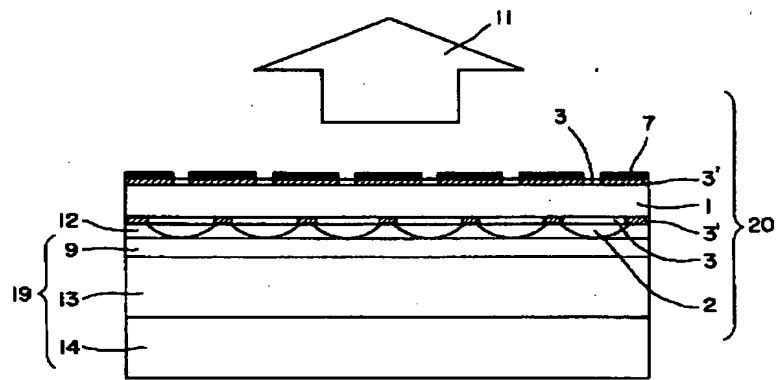


(16)

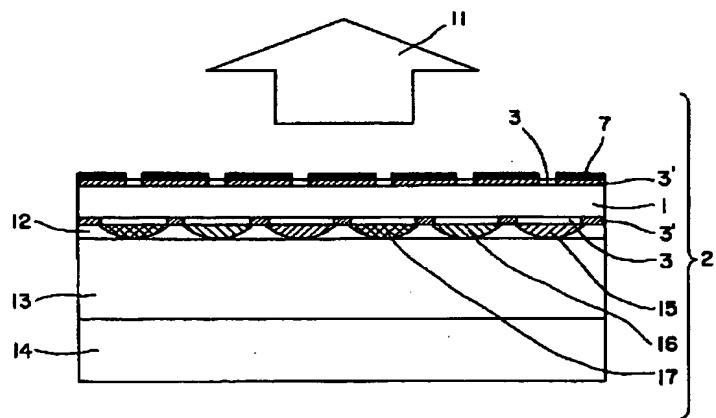
【図8】



【図9】



【図10】



(17)

フロントページの続き

(72) 発明者 柏 原 充 宏

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 4F213 AA43 AB04 AC05 AD02 AG09

AH75 WL09 WL12 WL50 WL64

WL92 WL95